ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 MARS 1912.

PRÉSIDENCE DE M. LIPPMANN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — Sur les cercles osculateurs et les sphères osculatrices aux lignes de courbure d'une surface, par M. C. Guichard.

J'emploierai les notations suivantes : u et v sont les paramètres des lignes de courbure; M le point qui décrit la surface; R, R_1 , R_2 , ..., les réseaux qui se déduisent de M, par l'application de la méthode de Laplace en allant de u vers v; S, S_1 , S_2 , ..., ceux qui s'en déduisent en sens inverse. La normale à la surface a pour foyers C et D; C est le point qui décrit une courbe tangente à la normale quand u varie seul; je désigne par C_1 , C_2 , ..., les réseaux qui se déduisent de C, par la méthode de Laplace, dans le sens de v vers u; par D_1 , D_2 , ..., ceux qui se déduisent de D en sens inverse. On sait que la droite C_k , C_{k+1} passe par S_k ; de même, D_k , D_{k+1} passe par R_k ; la congruence C_k , C_{k+1} correspond, par orthogonalité des éléments, au réseau R_k .

Le cercle osculateur en M, à la ligne de courbure tangente à MR, a pour axe la droite CC₄; la sphère osculatrice en M a cette ligne à son centre en C₄.

Le cercle point (M) qui a pour centre M et qui est situé dans le plan tangent à la surface, décrit une congruence I [Sur les systèmes orthogonaux, etc. (Ann. Éc. Norm., 1903, Chap. VII)]. Les sphères focales sont les sphères qui ont pour centres C et D. La sphère des centres (C) a donc pour cercles focaux le cercle (M) et le cercle osculateur. L'ensemble des cercles osculateurs forme donc une congruence de cercles, au sens de M. Darboux (Leçons, 11e Partie, Chap. XV). Les sphères focales ont pour

87

centres C et C, ; de même, l'ensemble des sphères osculatrices (C,) forme

une congruence de sphères rapportées à ses lignes principales.

Il est facile de voir les éléments qui y correspondent dans l'espace à cinq dimensions. On sait (loc. cit., p. 199) qu'à la congruence de cercles (M) correspond un réseau I; soit a le point qui décrit ce réseau; b, b', b" les réseaux qui s'en déduisent par la méthode de Laplace dans un certain sens; c, c', c" ceux qui s'en déduisent dans l'autre sens. Les congruences (ab), (ac) représentent les sphères des centres (C) et (D); les réseaux b et c représentent les deux séries de cercles osculateurs aux lignes de courbure de M; les congruences (bb'), (cc') représentent les deux sphères osculatrices aux lignes de courbure.

Ainsi: Les réseaux qui représentent les cercles osculateurs des lignes de courbure d'une surface sont les transformés par la méthode de Laplace d'un réseau I.

Cette représentation permet d'étudier simplement les problèmes relatifs aux cercles osculateurs et aux sphères osculatrices aux lignes de courbure. Je vais l'appliquer au problème suivant :

Trouver deux surfaces (M) et (M') qui se correspondent avec conservation des lignes de courbure et telles que le cercle osculateur à la première série de lignes de courbure en M soit le même que celui à la seconde série en M'.

Il est clair que le réseau qui représente ces cercles doit se transformer des deux côtés en un réseau I. La loi d'orthogonalité des éléments y fait correspondre une congruence qui se transforme des deux côtés en congruence I. C'est précisément le cinquième cas particulier signalé dans mon Mémoire (Ann. Éc. Norm., 1903, p. 261). Au point de vue analytique on est donc ramené à trouver une équation de M. Moutard,

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial u \, \partial v} = \mathbf{M} \, \theta,$$

admettant cinq solutions θ_4 , θ_2 , ..., θ_s telles que

(1)
$$\sum \theta_k^2 = 1, \qquad \sum \left(\frac{\partial \theta_k}{\partial u}\right)^2 = 0, \qquad \sum \left(\frac{\partial \theta_k}{\partial v}\right)^2 = 0.$$

Les cinq coordonnées pentasphériques du point M sont les quantités $\frac{\partial \theta_k}{\partial \varphi}$; celles de M' (qui coïncide avec R₄) sont $\frac{\partial \theta_k}{\partial u}$; les longueurs RM et RR₄ sont égales : la sphère qui a pour centre R et pour rayon RM a pour coordon-

nées les quantités θ_k . Il en résulte que le réseau R est à invariants égaux ponctuels. Le cercle tangent en M à MR et en R, à RR, est osculateur en M à la première série de lignes de courbures et en R, à la seconde série; le point R, est dans ce cas particulier sur la droite C_1C_2 . La sphère de centre C et de rayon CM est la première sphère des centres de la surface M et la seconde sphère osculatrice sur la surface R₁.

Le réseau M est un réseau O qui se transforme en réseau O par deux transformations de Laplace. Tous les réseaux parallèles à M (qui ont même représentation sphérique des lignes de courbure) possèdent cette propriété; mais la propriété des cercles osculateurs ne subsiste que pour un seul de ces réseaux, celui qui est tel que le réseau parallèle à R soit à invariants égaux ponctuels.

On obtient des solutions particulières du problème posé, en cherchant les équations de Moutard qui admettent quatre solutions θ_1 , θ_2 , θ_3 , θ_4 , satisfaisant aux conditions (1). On voit que cela revient à la recherche des surfaces minima non euclidiennes (Darboux, Leçons, 3º Partie, Chap. XIV). Les points M et M' sont alors sur une sphère, mais on peut, d'après la remarque faite plus haut, trouver une véritable surface ayant le réseau M pour représentation sphérique des lignes de courbure et possédant la propriété indiquée pour les cercles osculateurs. On retrouve des surfaces que j'ai étudiées à un autre point de vue [Sur les surfaces minima non euclidiennes (Ann. Éc. Norm., 1896)].

Pour les sphères osculatrices aux lignes de courbure d'une surface, on peut se poser un problème analogue à celui que je viens de poser :

Trouver deux surfaces (M) et (M') qui se correspondent avec conservation des lignes de courbure et telles que la sphère osculatrice en M à la première série de lignes de courbure soit osculatrice en M' à la seconde série.

Je me borne à indiquer le résultat. Au point de vue analytique, cela revient à trouver sept solutions $\theta_1, \theta_2, ..., \theta_7$ d'une équation de M. Moutard, telles que

(2)
$$\begin{cases} \Sigma \theta_k^2 = 1, & \sum \left(\frac{\partial \theta_k}{\partial u}\right)^2 = 0, & \sum \left(\frac{\partial^2 \theta_k}{\partial u^2}\right)^2 = 0, \\ & \sum \left(\frac{\partial \theta_k}{\partial v}\right)^2 = 0, & \sum \left(\frac{\partial^2 \theta_k}{\partial v^2}\right)^2 = 0. \end{cases}$$

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Médecine et Chirurgie, en remplacement de M. O.-M. Lannelongue, décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 59,

M. Charles l	Richet obtient		 26	suffrages
M. Lucas-Ch	nampionnière o	obtient	 . 25)
M. Pozzi))	 . 4)
M. Le Dentu	Transaction man	»	 . 3))
M. Reclus	manufacturing))	 . I	suffrage

Au second tour de scrutin, le nombre de votants étant 60,

M. Lucas-Championnière obtient				32 suffrages		
M. Charles Richet)	53 0 190 ×	26))		
M. Pozzi))	b Juioq 4	2))		

M. Lucas-Championnière, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu; son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la formation d'une liste de deux candidats qui sera présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique, pour la place de Membre titulaire vacante, au Bureau des Longitudes, par le décès de M. Radau.

Au premier tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat de première ligne, le nombre de votants étant 53,

M. Hatt obtient	46 suffrages
M. M. Hamy obtient	7 »

Au second tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat de seconde ligne, le nombre de votants étant 42,

M. M. Hamy réunit l'unanimité des suffrages.

En conséquence la liste présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique comprendra :

En première ligne..... M. HATT
En seconde ligne M. HAMY

CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Ed. Bureau. Bassin houiller de la Basse-Loire. Fasc. I : Histoire des concessions. Pièces justificatives. Description géologique du bassin. (Études des gîtes minéraux de la France). (Présenté par M. R. Zeiller.)

2º Propriétés optiques des muscles, par Fred Vlès. (Présenté par M. Y. Delage.)

3º Essai sur la genèse et l'évolution des roches, par Alfred Vialay. (Présenté par M. G. Lemoine.)

ASTRONOMIE. — Sur le caractère elliptique de la comète Schaumasse (1911 h). Note de MM. Fayet et Schaumasse, présentée par M. Bassot.

La comète, qui était à peine de 13^e grandeur, à la fin de décembre, est devenue excessivement faible. Cependant M. Javelle, avec le réfracteur de 0^m, 76 d'ouverture, de l'Observatoire de Nice, a réussi à l'observer encore à deux reprises : à la fin de janvier et au milieu de février.

Grâce à ces mesures, il a été possible de conclure un système d'éléments plus précis que ceux annoncés dans la Note du 8 janvier et qui établit, cette fois d'une façon certaine, le caractère de périodicité du nouvel astre.

Le calcul a été basé sur les données suivantes :

Dates : 1		λ géoc. 1911,0.	β géoc. 1911,0.
Décembre		195. 5'.48",6	+12.36.16,2
Décembre		217.31.50,7	+15.13.32,4
Janvier	25,66821	236.30. 3,7	+16.43.51,7
Février	16,63978	246.51.46,6	+17.28.51,7

La méthode de la variation des distances géocentriques, appliquée aux dates extrêmes, a conduit au système :

Représentation des lieux intermédiaires :

Ces résidus n'ont rien d'anormal, étant donné la grande incertitude des mesures, due tant à la faiblesse de l'astre qu'à son aspect diffus.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les fonctions permutables et les groupes continus de transformations fonctionnelles linéaires. Note de M. E. Vessior, présentée par M. Émile Picard.

1. D'après M. Volterra (1), deux fonctions F(x, y), G(x, y) sont permutables, si elles satisfont à l'identité

$$o = (\overline{F}, \overline{G}) \equiv \overline{FG} - \overline{GF},$$
 où $\overline{FG} = \int_x^y F(x, \xi) G(\xi, y) dy.$

M. Volterra a indiqué comme probable que deux fonctions permutables à

⁽¹⁾ Cf. Volterra, Atti d. R. Accad. d. Lincei, 20 février 1910, 17 avril 1910, 5 mars 1911.

une troisième sont permutables entre elles. Ce théorème résulte effectivement des remarques suivantes.

Dans le cas $F(x, x) \neq 0$, les fonctions Φ permutables avec F sont, à un changement de variables près, données par une formule explicite de M. Volterra, qu'on peut ramener à la forme

(1)
$$\Phi(x,y) = \varphi(y-x) + \int_{x}^{y} \varphi(\xi-x) \operatorname{K}(\xi-x|x|y) d\xi,$$

où K est un noyau qui ne dépend que de F et est connu, tandis que $\varphi(y) \equiv \Phi(0, y)$ demeure arbitraire. Le crochet de deux fonctions (1) est, par suite, de la forme

(2)
$$(\overline{\Phi}, \overline{\Phi}_1) = \int_x^y d\xi \int_{\xi}^y \varphi(\xi - x) \varphi_1(y - \eta) H(\xi, \eta, x, y) d\xi d\eta,$$

où H ne dépend encore que de F. Or ce crochet est nul pour tous les couples de fonctions Φ , Φ_4 , qui sont de la forme

(3)
$$a_1 \mathbf{F} + a_2 \overline{\mathbf{F}} \mathbf{F} + a_3 \overline{\mathbf{F}} \mathbf{F} + \dots \equiv a_1 \mathbf{F} + a_2 \overline{\mathbf{F}}^2 + a_3 \overline{\mathbf{F}}^3 + \dots,$$

où a_1, a_2, a_3, \ldots sont des constantes arbitraires; car on sait que ce sont des fonctions permutables à F et permutables entre elles. Les fonctions $\varphi, \varphi, \varphi$ qui leur correspondent dépendent, essentiellement, d'autant de constantes arbitraires que l'on voudra: il résulte alors des résultats connus sur les équations de Volterra de première espèce que le noyau H est nul identiquement, si l'on admet que F est une fonction analytique (et même dans des conditions moins restrictives).

2. Le même mode de raisonnement permet de montrer que, quel que soit F, il ne peut exister qu'une fonction Φ , permutable à F, qui se réduise, pour x = 0, à une fonction donnée de y.

Cela posé, si F(x,x) = 0, et si l'on suppose que F(x,y) soit, par rapport à (y-x), d'un ordre infinitésimal m déterminé, il existe, d'après M. Volterra, une fonction G, telle que $F = \overline{G}^m$, et $G(x,x) \neq 0$. Toute fonction Φ permutable à G est permutable à F; et comme la fonction $\varphi(y)$, à laquelle elle se réduit pour x = 0, est arbitraire, on obtient ainsi toutes les fonctions permutables à F. Celles-ci sont donc, à un changement de variables près, données encore par une formule du type (1); et elles sont encore, deux à deux, permutables.

3. Il résulte des résultats énoncés dans notre Note du 26 février 1912 que la recherche des groupes continus finis G, formés d'opérations de Volterra:

Volterra:
$$(4) f_1(y) = f(y) + \int_0^y f(\xi) V(\xi, y) d\xi,$$

revient à celle des systèmes de fonctions $W_k(x, y)$, liées par des identités

(5)
$$\left(\overline{w_h,w_k}\right) = \sum_{s} c_{hks} W_s.$$

En combinant avec le théorème précédent sur les fonctions permutables la remarque que toute relation $(\overline{W_h}, \overline{W_h}) = W_h$ est impossible, on démontre que tous les groupes G sont formés d'opérations deux à deux échangeables, au moins si chaque W_h a un ordre infinitésimal entier, positif ou nul, en (y-x).

Le groupe G le plus général, sous la même hypothèse, s'obtient, à un changement de variables près, en prenant, pour les W_h , r fonctions d'un même $type(\tau)$. On peut montrer que les fonctions $K(\xi|x|y)$ sont symétriques en ξ et x.

4. Les théorèmes précédents montrent que la structure du groupe de Volterra est bien moins complexe que celle du groupe de Fredholm, pour lequel des noyaux ayant la forme de polynomes entiers en x et y reproduisent toutes les structures c_{hk} des groupes ponctuels finis.

Ces mêmes théorèmes prouvent que la structure des groupes infinis, formés d'opérations de Volterra, est aussi très particulière; ils excluent, notamment, la plupart des structures des groupes infinis ponctuels. Dans l'étude de ces groupes infinis, ceux qui sont composés des opérations, dont les noyaux sont toutes les fonctions d'un même type (1), jouent un rôle essentiel.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — Sur certains complexes de droites. Note de M. V. Jamer, présentée par M. Appell.

Dans la recherche des surfaces Σ dont toutes les normales font partie d'un complexe donné, le dernier mot a été dit, à ma connaissance, par

M. Darboux, dont les deux Notes insérées dans les Comptes rendus (novembre 1909) montrent que le problème est de ceux qu'on sait résoudre complètement, dès qu'on en connaît une solution particulière. Il n'est peut-être pas sans intérêt de signaler un cas particulier, assez étendu, où la solution générale résulte d'une transformation faite sur l'équation aux dérivées partielles par laquelle le problème se traduit.

Quand on étudie le complexe dont chaque droite porte le moment vectoriel, en un point de l'espace, d'un système de vecteurs donné, on est conduit à faire la généralisation suivante :

Soient

$$x = az + \alpha, y = bz + \beta.$$

Considérons le complexe dont l'équation est

$$a\beta - b\alpha = F(a^2 + b^2) \Phi(a, b),$$

F désignant une fonction quelconque, et Φ une fonction homogène; soit m le degré de cette fonction. On obtient l'équation aux dérivées partielles des surfaces Σ correspondantes en remplaçant a, b, par -p, -q (notation consacrée) et α , β , par x + pz, y + qz. Cette équation est donc

$$py - qx = F(p^2 + q^2) \Phi(-p, -q).$$

Nous l'écrirons sous la forme

Nous poserons

$$py-qx = F(p^2+q^2)\Psi(p,q).$$

$$px+qy-z=u$$

et nous représenterons la surface Σ par les équations paramétriques

$$x = \frac{\partial u}{\partial p},$$
 $y = \frac{\partial u}{\partial q},$ $z = p \frac{\partial u}{\partial p} + q \frac{\partial u}{\partial q} - u,$

après avoir intégré, par rapport à u, l'équation aux dérivées partielles

$$p\frac{\partial u}{\partial q} - q\frac{\partial u}{\partial p} = F(p^2 + q^2)\Psi(p, q).$$

A cet effet nous posons

$$p = r \cos \theta, \quad q = r \sin \theta,$$

ou bien

$$r = \sqrt{p^2 + q^2}, \quad \theta = \arctan \frac{q}{p},$$

et notre équation devient

$$\frac{\partial u}{\partial \theta} = \mathbf{F}(r^2) \, r^m \, \Psi(\cos \theta, \sin \theta).$$

Or celle-ci admet pour intégrale générale

$$u = F(r^2)r^m \int \Psi(\cos\theta, \sin\theta)d\theta + \varphi(r),$$

φ désignant une fonction arbitraire.

NOMOGRAPHIE. — Généralisation de la construction de Massau et abaque pour résoudre les équations de la forme $z^{\alpha+\beta}+nz^{2\beta}+pz^{\beta}+q=0$. Note (1) de M. Rodolphe Soreau, présentée par M. Ch. Lallemand.

1. Dans son beau *Mémoire sur l'Intégration graphique*, J. Massau indique la construction suivante pour résoudre l'équation du 3e degré

$$z^3 + nz^2 + pz + q = 0:$$

Étant tracées des droites de cotes z

$$zx + y + \lambda z^2 = 0$$

rapportées à deux échelles rectangulaires Ox, Oy de même module λ , on déplace une équerre de façon qu'un de ses côtés passe par le point de cotes (n-q,p), que le sommet décrive la verticale de cote n, et que l'autre côté arrive à coı̈ncider avec une des droites (z): la cote de cette droite est racine de l'équation.

Massau a établi cette construction par des considérations géométriques assez laborieuses. M. d'Ocagne en a fourni une justification analytique. Je me propose d'en donner une démonstration fort simple, pour l'équation plus générale

$$z^{\alpha+\beta} + nz^{2\beta} + pz^{\beta} + q = 0.$$

Les droites de Massau sont alors remplacées par les droites

$$z^{\beta}x+y+\lambda z^{\alpha}=0.$$

2. J'introduis un paramètre auxiliaire t en écrivant la proposée

$$z^{\alpha+\beta}+tz^{2\beta}+pz^{\beta}+q=(t-n)z^{2\beta},$$

⁽¹⁾ Présentée dans la séance du 4 mars 1912.

d'où

$$\frac{(z^{\alpha}+tz^{\beta})+(p+qz^{-\beta})}{t-n}=z^{\beta}.$$

Considérons les fonctions $p + qz^{-\beta}$ et n du premier membre. Il est facile de les faire apparaître dans le deuxième membre à la place et avec le signe qui caractérisent l'alignement en équerre : il suffit de poser l'identité

$$z^{\beta} = \frac{n + (q - n)}{(p + qz^{-\beta}) - p}.$$

On a dès lors immédiatement la disjonction

$$\begin{vmatrix} (y) & (x) & (t) \\ -(z^{\alpha} + tz^{\beta}) & t & 0 & 1 \\ p + qz^{-\beta} & n & 0 & 1 \\ -n & p + qz^{-\beta} & 1 & 1 \\ q - n & p & 1 & 1 \end{vmatrix} = 0,$$

déterminant dont les deux dernières colonnes sont caractéristiques du double alignement parallèle. Une rotation de 90° des coordonnées fournies par les lignes 3 et 4 fait coïncider les coordonnées des lignes 2 et 3, et réalise l'alignement en équerre des points

(a)
$$\begin{cases} x = \lambda t, \\ y = -\lambda(z^{\alpha} + tz^{\beta}), \end{cases}$$
 (b)
$$\begin{cases} x = \lambda n, \\ y = \lambda(p + qz^{-\beta}), \end{cases}$$
 (c)
$$\begin{cases} x = \lambda(n - q), \\ y = \lambda p. \end{cases}$$

Pour toute racine de la proposée, on peut placer l'équerre de façon que son sommet soit sur la verticale n, qu'un de ses côtés passe par le point (n-q,p), et que l'autre côté coıncide avec une des droites (z), lieu des points de coordonnées (a).

3. Avec la construction de Massau, on ne saurait pratiquement tracer que le réseau de droites (z) correspondant à un module donné λ : en général, le champ des paramètres n, p, q est alors peu étendu. Mais remarquons, avec M. d'Ocagne, que ces droites sont tangentes à une courbe fixe C_{λ} (une parabole, dans le cas de l'équation du 3° degré). Cette remarque va me permettre d'étendre ad libitum le champ d'application.

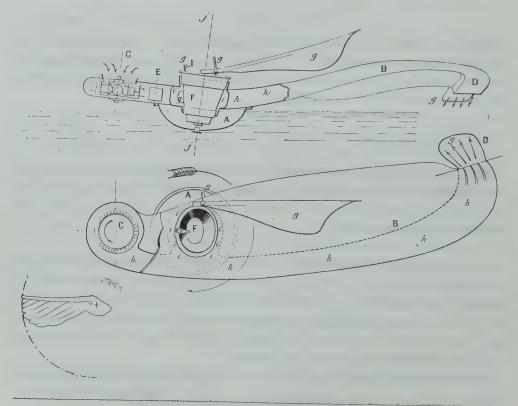
En effet, traçons, pour le cas de $\lambda = 1$, un quadrillage régulier limité aux valeurs x = 1, x = -1, y = 1, y = -1, puis construisons les courbes $C_1, C_{10}, C_{100}, \ldots; C_{0,1}, C_{0,01}, C_{0,001}, \ldots$ Pour que le point (n - q, p) et la verticale n soient dans le champ du quadrillage, il suffit de prendre le

module 10^m immédiatement supérieur à la valeur absolue du plus grand paramètre n, n-q, p, et de considérer la courbe C_{10}^m .

Le coefficient angulaire, changé de signe, de la tangente à cette courbe donne z^{β} , d'où z. Dans le cas général, une demi-circonférence de centre O, graduée avec les cotes z, permet de lire immédiatement la racine, à l'aide d'une parallèle à la droite (z) menée par O.

AÉRONAUTIQUE. — Sur le gyroptère. Note (†) de MM. Papin et Rouilly, présentée par M. L. Lecornu.

Le texte de la Note insérée dans les *Comptes rendus* du 4 mars 1912 (p. 644) doit être complété par les figures ci-dessous :



⁽¹⁾ Présentée dans la séance du 26 février 1912.

PHYSIQUE PARTICULAIRE. — L'écartement des particules dans le mouvement brownien. Le choc explosif de l'étincelle est la cause du phénomène. Note (¹) de M. Samuel Lifchitz, présentée par M. Dastre.

Après nos premières Communications (2), M. Walter König a proposé une explication du phénomène d'écartement (3) des particules browniennes observé par nous. Il l'a attribué au phénomène de Bjerknes. En général, cette explication peut très bien éclaircir les premiers effets obtenus. Mais dans le phénomène même, il reste des détails qui demeurent inexpliqués par le phénomène de Bjerknes. D'après l'opinion de M. König, c'est le mouvement brownien qui, par son influence, aurait produit cette divergence. Nous ne pouvons accepter cette dernière correction de M. König, parce que la vitesse d'écartement et celle du mouvement brownien, comme nous l'avons montré, sont très différentes.

D'autre part, dans nos premières recherches, il y a un point que nous n'avons pas fixé assez nettement. Le phénomène d'écartement est-il le résultat des oscillations sonores, ou bien celui du premier choc explosif de l'étincelle? Après les travaux de MM. Lebedieff et Neclépaeff, qui ont démontré l'amortissement particulièrement grand des ondes sonores très courtes, le dernier cas devient très probable.

Les résultats que nous donnons ci-après ont été obtenus par nous en cherchant la solution de cette question.

D'abord, nous avons étudié l'influence de la longueur de l'étincelle sur le phénomène d'écartement, dans le cas d'égalité de toutes les autres conditions. La distance où l'écartement était encore à peine visible a été marquée.

La capacité était celle d'une batterie de six plaques de verre; la surface $1^{m^2}, 5$; $C = 2,22.10^{-8}$ farad. L'étincelle se produisait entre deux boules de zinc de 5^{mm} de diamètre.

Le self L = 3000. Le nombre des oscillations électromagnétiques par seconde $N_e = 636000$.

Le nombre des oscillations sonores $N_a = 1270000$.

⁽¹⁾ Présentée dans la séance du 4 mars 1912.

⁽²⁾ Comptes rendus, t. 152, p. 761 et 953.

⁽³⁾ Comptes rendus, t. 152, p. 1160.

Résultats:

Longueur de l'étincelle Voltage d'après Heydweller Distance jusqu'à ultramicrosc.	5 ^{mm} 17400 17 ^{cm}	9 ^{mm} ,5 26200 43 ^{cm}	13 ^{mm} 30200 67 ^{cm}	15 ^{mm} ,5 32000 87 ^{cm}	16 ^{mm} ,5 32500 116 ^{cm}	17 ^{mm} ,5 33200 195 ^{cm}	
Pour le cas où C = 2,22 \times 10 ⁻⁸ farad, L = 90 (em. C.G.S.), N_a = 6860000							
Longueur de l'étincelle		3 ^{mm} ,5	µmm,75	5 ^{mm} ,5	6 ^{mm} ,25	8mm	
Voltage de l'étincelle		12900 1	6500	18600	20300	24000	
Distance jusqu'à ultramicrosc.		27 ^{cm} {	j l cm	137 cm	200 ^{cm}	360cm	

Dans nos expériences nous constatons que l'énergie d'écartement croît progressivement avec la longueur de l'étincelle, et qu'en même temps elle croît d'autant plus vite que l'étincelle devient plus grande. Cet accroissement dépasse V² dans la première série d'expériences et V³ dans la deuxième série. Et, en même temps, le coefficient d'amortissement devient très grand dans le cas où les étincelles sont très grandes, parce que, pour avoir de fortes décharges, nous avons alimenté le condensateur non directement, mais au moyen d'une étincelle intermédiaire d'après M. Righi.

J'ai examiné l'accroissement d'énergie de l'étincelle dans le cas où les valeurs de L sont différentes. Voici le Tableau des résultats expérimentaux pour le cas où L était différent et C restait la même. La distance entre l'étincelle et le centre d'ultramicroscopie reste invariable et égale à 17^{cm}.

	$C = 2,22.10^{-}$	⁸ farad.	
Self.	Longueur de l'étincelle.	Voltage.	Nombre des oscillations sonores Na.
2611.	mm	volts	sonores iva.
180700 (em.C.G.S.		34600	160 000
89 000	16	32 300	219000
45 500	14	30950	306 800
21 300	9,5	26 250	448500
11650	7	21 900	636 400
3 000	5	17400	1 270 000
1 160	4,5	15 900	1 920 000
90	3,2	12000	6 860 000

On voit par le Tableau ci-dessus que l'énergie de l'étincelle croît plus vite que le nombre des oscillations, et que cet accroissement devient encore plus grand dans le cas où L est plus petit.

Comparant entre eux les résultats de toutes ces expériences, nous devons conclure que l'énergie d'écartement de l'étincelle ne diminue pas en même temps que croît le coefficient d'amortissement et que cette énergie peut atteindre son maximum dans le cas où ce coefficient est le plus grand. De sorte qu'il nous reste à chercher la cause des phénomènes, non dans les

oscillations sonores produites par la décharge oscillante de l'étincelle, mais dans la première onde explosive de l'étincelle.

Nous pouvons venir à la même conclusion, en examinant les résultats expérimentaux de la deuxième série qui ont donné l'écartement sur une distance de 3^m,6, tandis que l'onde sonore était égale à o^{mm},04. C'est-à-dire qu'une onde sonore aussi courte ne pouvait parcourir une distance aussi grande.

En introduisant dans le circuit une résistance, on peut dépasser les limites, où, d'après la formule de Thompson $\omega^2 C = 4L$, c'est-à-dire que la décharge cesse d'être oscillante. Et, même dans ce cas aussi, l'étincelle donne un écartement.

Voici les résultats des expériences avec la capacité de 2,22.10⁻⁸ farad, le self de 3000 (e.-m. C. G. S) et la résistance électrolytique ω.

La plus petite longueur de l'étincelle où l'écartement était à peine visible a été marqué.

Distance de l'étincelle.		Longueur de l'étincelle.	Voltage
cm	ω. ohms	mm	Voltage.
44 44	o 4	8	24 000 29 450
44	8	16,5	32 550
44	16	21	34 63o
44	48	26	36 300 décharge
3о	100	30	» non oscillante

D'après la formule, la décharge cesse d'être oscillante quand $\omega = 23,2$ ohms. D'où il s'ensuit que ce sont les deux dernières lignes du Tableau précédent qui sont les plus intéressantes.

Conclusion. — Le phénomène d'écartement dépend, non de la décharge oscillante de l'étincelle, mais du premier choc explosif de cette dernière.

L'énergie d'écartement de l'étincelle devient d'autant plus grande que la capacité est plus grande, que la self-induction est plus petite et la longueur plus considérable.

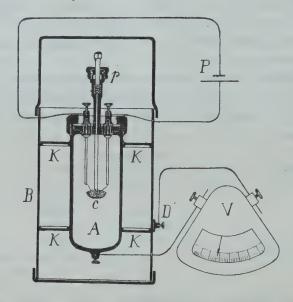
PHYSIQUE. — Nouveau calorimètre thermo-électrique à combustion. Note de M. Ch. Féry, présentée par M. Villard.

On connaît les importants services rendus à la Chimie par la bombe calorimétrique entre les mains de son auteur Berthelot; adaptée aux besoins industriels par M. Mahler, cet appareil est universellement employé

pour la détermination du pouvoir calorifique des combustibles.

Tout en conservant le principe fondamental de la méthode, j'ai modifié le mode de lecture de l'élévation de température, ce qui permet de lire directement sur un cadran, et sans aucune correction, le pouvoir calorifique cherché.

Pour cela, l'obus calorimétrique A (voir la figure) a été aussi allégé que possible et



l'on a supprimé la masse d'eau qui dans l'appareil primitif sert de masse calorifique principale.

La bombe est maintenue au centre d'une enceinte métallique extérieure B, par deux disques de constantan (1) K, K; elle constitue donc la soudure chaude d'un gros élément thermo-électrique, dont la soudure froide est l'enveloppe extérieure B.

Le combustible étant placé comme d'habitude dans la coupelle C, et l'obus étant rempli d'oxygène comprimé, on provoque l'inflammation par la pile P.

La déviation du millivoltmètre V [qui donne toute l'échelle (200^{mm}) pour la combustion de 1^g de charbon pur] fournit sans correction le pouvoir calorifique cherché.

Remarquons en effet qu'on a rendu intentionnellement très importante la perte de

⁽¹⁾ Le constantan est, comme on sait, un alliage formé de parties égales de cuivre et de nickel; il présente par rapport aux métaux usuels un pouvoir thermoélectrique élevé et a l'avantage de se travailler facilement.

chaleur par la conductibilité des disques de constantan; dans ces conditions les pertes par convection et par rayonnement, qui ne sont pas des fonctions linéaires de la différence de température entre l'obus et son enceinte, peuvent être négligées.

La seule correction qui subsiste est donc due à la perte par conductibilité : elle est proportionnelle à la quantité à mesurer et ne change pas les rapports des déviations fournies par les divers combustibles.

Les essais effectués sur cet appareil, que nous avons l'honneur de mettre sous les yeux de l'Académie, ont montré au Laboratoire des Arts et Métiers qu'il en est bien ainsi, la valeur d'une division du millivoltmètre exprimée en calories étant indépendante du poids de combustible employé et de sa nature.

Ce calorimètre combiné pour les mesures industrielles pourrait, par de légères modifications de détail, servir aux recherches de laboratoire.

PHYSIQUE. — Sur des dispositifs pratiques pour la détermination de la densité des corps solides de faible volume. Note de M. Jean Escard, présentée par M. L. Cailletet.

Les recherches que nous poursuivons sur la détermination rapide des pierres précieuses par la seule connaissance de leurs caractères physiques, nous ont conduit à différents dispositifs qui peuvent rendre d'utiles services chaque fois qu'on a à mesurer la densité $\left(D=\frac{P}{V}\right)$ de corps solides ayant une forme irrégulière ou un très petit volume.

Les éprouvettes graduées pour la détermination des volumes solides par déplacement de liquide ne peuvent en effet convenir que lorsque les corps à étudier ont une forme assez régulière ou d'apparence cylindrique. Dans tous les autres cas, les résultats sont peu précis par suite de la faible hauteur de liquide déplacé; ils n'ont ainsi qu'une valeur approximative et par conséquent sont presque toujours erronés.

Les dispositifs qui font l'objet de la présente Note et auxquels nous avons donné le nom de densivolumètres, pour rappeler leur but et leur origine, permettent au contraire de déterminer avec une grande précision des corps de forme quelconque et de très faible volume, soit 1°m³ à 3°m³ environ.

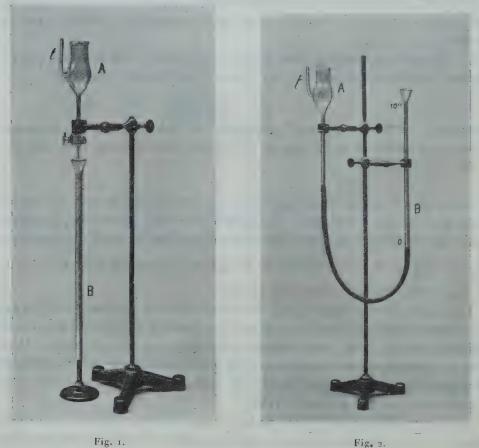
I. Le premier de ces appareils $(fig.\ 1)$ comprend un tube A terminé à sa partie supérieure par une ampoule de forme grossièrement ovoïdale. Cette dernière est munie d'un tube latérale t de très petit diamètre et sur lequel on a marqué un trait de repère fixe. Un second tube de verre B ayant environ $25^{\rm cm}$ de hauteur communique avec A

par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc; sa capacité est de 10cms et il est gradué

par vingtièmes de centimètre cube.

Le corps à mesurer est placé dans l'ampoule A. Celle-ci est munie à sa partie inférieure de trois pointes de verre destinées à le soutenir et à laisser une libre communication entre l'ampoule et le tube qui la prolonge, au cas où le solide aurait la forme sphérique et risquerait d'interrompre cette communication.

Pour effectuer les mesures, on remplit d'eau l'appareil, de façon que le zéro du tubé gradué B et le repère du tube t soient au même niveau; on introduit ensuite le corps



dans l'ampoule A. Le niveau de l'eau s'élève dans les différentes branches du système de vases communicants ainsi constitué. On le rétablit à sa valeur primitive dans le tube t qui, en raison de son étroitesse, permet de le repérer exactement. Pendant ce déplacement, le tube B, primitivement vide, se remplit de liquide jusqu'à une certaine hauteur. La lecture de cette hauteur sur la graduation donne, avec une grande exactitude, le volume de l'échantillon introduit en A.

II. Le dispositif représenté par la figure 2 ne diffère du précédent que par la suppression du tube de communication des réservoirs A et B.

L'ampoule A étant remplie de liquide jusqu'au niveau déterminé par le trait de repère du tube t, on y introduit le corps à mesurer, puis on rétablit le niveau primitif en faisant couler une partie du liquide dans le tube gradué B. La division à laquelle il s'arrête, dans celui-ci, donne le volume cherché.

Ces appareils, construits par MM. Brewer frères, permettent d'opérer avec une grande rapidité. Ils s'appliquent indistinctement à tous les corps solides et donnent, pour la recherche de la densité, des résultats aussi exacts que par l'emploi des méthodes classiques ordinaires.

Nous étudions en ce moment un dispositif permettant de déterminer, avec une aussi grande exactitude, des volumes ne dépassant pas quelques vingtièmes de centimètre cube.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur la réfraction et la dispersion des azotates de mercure. Note de MM. P.-Th. Muller et E. Carrière, présentée par M. Haller.

Le module de réfraction des métaux n'est pas constant; il dépend de la nature des combinaisons où l'élément est engagé et surtout de sa valence. En nous bornant aux observations de Ghira (¹) nous constatons que le module de l'étain tiré du chlorure stanneux est 15,70, tandis que l'étain tétraméthyle fournit le nombre 19,33 (formule en n², raie a de l'hydrogène).

De même, le plomb bivalent de l'acétate possède le module 12,89 et le métal du plomb tétraéthyle 17,87. Par contre, Ghira nous dit que le module du mercure, trouvé par lui avec l'azotate mercureux, se confond avec celui de Gladstone tiré de l'azotate mercurique.

En présence de ce désaccord, on serait tenté d'attribuer la divergence constatée chez les composés du plomb et de l'étain au fait que, pour les sels de ces métaux, les indices ont été mesurés en solution aqueuse, tandis que ceux des dérivés organo-métalliques ont pu être pris sur des liquides purs.

Pour élucider la question, nous avons étudié les azotates mercureux et mercuriques à l'état dissous; nous avons choisi des solutions peu concentrées et pris comme dissolvant de l'acide azotique (de normalité comprise entre 0,6 et 1,05), de manière à éviter l'hydrolyse de nos sels de mercure.

⁽¹⁾ GHIRA, Gazz. chim. ital., t. XXIV, I, 1894, p. 309.

L'acide azotique ne renfermait ni chlore, ni acide sulfurique; il avait été débarrassé de toute trace de vapeurs nitreuses par un courant d'air. Les sels de mercure étaient purs. On y a dosé le mercure précipité à l'état d'oxyde (sel mercurique) et de calomel (sel mercureux). Ces analyses ont permis de calculer le poids de sel anhydre contenu dans chacune de nos solutions, lesquelles ont été faites par pesée.

La température des expériences a été uniformément de 20°.

Les densités d_4^{20} sont ramenées au vide et rapportées à l'eau à 4° , enfin les indices ont été pris (avec l'appareil de Pulfrich) par rapport à la raie D du sodium et aux raies α , β , γ de l'hydrogène. Pour éviter l'altération des solutions, le dé argenté qui sert à maintenir la température constante avait été remplacé par un dé en verre.

Voici d'abord les données relatives à l'acide azotique dissous :

Solutions.	d_4^{20} .	, α.	D.	β.	γ.
Δ .	1,0209	(1,3365	1,3385	1,3427	-1,3461
A	1,0209	0,2034	0,2045	0,2068	0,2086
В	1,0253	(1,3375	1,3394	1,3436	1,3471
D.,,,,,,,,,,	1,0200	0,2031	0,2041	0,2064	0,2083
C	1,0373	1,3404	1,3423	1,3464	1,3501
G	1,00/3	0,2023	0,2033	0,2055	0,2075

En dessous de chaque indice (ex.: n = 1,3365) figure la réfraction spécifique de la solution (ex.: 0,2034) calculée par la formule $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$.

Dans le Tableau suivant, p désigne le poids de sel anhydre dissous dans 100⁸ de mélange, N la normalité moléculaire, c'est-à-dire le nombre de molécules-grammes dans un litre. On a mis en dessous de l'indice de la solution (ex.: 1,3431) la réfraction spécifique du sel dissous (ex.: 0,0758) calculée d'après la règle ordinaire des mélanges.

Azotate mercureux (réfraction spécifique).

Acide. p . $d_4^{2\theta}$.	N. 1	α.	p. :	β.	γ.
A 4,0118 1,0563					
A 7,4925 1,0913					0,0883
В 7,9896 г,0991	0.16=5	1,3456	1,3477 0,0855	1,3524 0,0866	0,0907

Azotate mercurique (réfraction spécifique).

Acide.	p.	d_4^{20} .	· N.	α.	D.	β.	γ.
В,	5,3037	1,0767	0,1762	0,0758	1,3451	1,3497	1,3533
				(1,3473	1,3495	1,3532	1,3578)
C 6,6201	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	0,2200	0,0773	0,0791	0,0814	0,0829	

RÉFRACTIONS MOLÉCULAIRES.

Azotate mercureux Hg²(NO³)²=524.

p_*	M_{α} .	M _D .	Μ _β .	M_{γ} .	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$.
4,0118	43,62	44,02	45,45	47,15	3,53
7,4925	43,15	43,64	44,83	46,26	3,11
7,9896	44,07	44,79	46,44	47,54	3,47
Moyenne:	43,61	44,15	45,57	46,98	3,37

Azotate mercurique Hg $(NO^3)^2 = 324$.

5,3037	24,56	25,05	25,78	26,39	1,83
6,6201	25,06	25,65	26,37	26,87	. 1,81
Moyenne:	24,81	25,35	26,07	26,63	1,82

On voit d'abord qu'en lumière jaune la réfraction spécifique moyenne du sel mercureux (0,0843) est supérieure à celle du dérivé mercurique (0,0782); différence 7,8 pour 100. La dispersion spécifique de l'azotate mercureux (0,0063) l'emporte aussi de 10,5 pour 100 sur la dispersion spécifique de l'azotate mercureux (0,0063); l'emporte aussi de 10,5 pour 100 sur la dispersion spécifique de l'azotate mercurique (0,0057).

Admettons que le radical NO³ conserve la même valeur optique dans les deux composés, c'est-à-dire environ 9 (chiffre approché qu'on peut tirer de la réfraction de l'acide azotique); nous obtenons pour le module du mercure dans le sel mercurique 25,35-18=7,4; et dans le sel mercureux $\frac{44,15-18}{2}=13,1$. Malgré le caractère provisoire de ces nombres, ils n'en prouvent pas moins que le mercure est optiquement plus actif que celui de l'azotate mercurique, puisque nos expériences ont été faites dans des conditions comparables pour les deux sels. Ajoutons que Ghira (¹) trouve 11,7 pour le module du mercure de l'azotate mercureux, mais pour la raie α et

⁽¹⁾ GHIRA, loc. cit., p. 314.

des solutions deux ou trois fois plus concentrées que les nôtres (l'acide azo-

tique ayant la même teneur que dans nos expériences).

Des mesures de Ghira sur le mercure diméthyle et diéthyle, nous tirons encore la valeur 12,8 pour le mercure bivalent (raie α). Rappelons enfin que l'azotate mercureux a pour formule $Hg^2(NO^3)^2$ (1).

Des nombres précédents nous pouvons tirer les conclusions suivantes : .

1º La réfraction de l'atome de mercure bivalent est notablement plus grand dans les composés organo-métalliques que dans l'azotate mercurique.

2º La réfraction et la dispersion de l'atome de mercure dans le complexe Hg^2 (azotate mercureux) dépassent de beaucoup les propriétés correspondantes du même atome à l'état d'ion simple (azotate mercurique).

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur quelques phénomènes mécaniques de combustion gazeuse. Flamme spirale. Note de M. J. Meunier, présentée par M. Bigourdan.

L'étude de la combustion des gaz, particulièrement celle du gaz d'éclairage, m'a conduit à constater certains phénomènes présentés par les flammes, que j'ai réussi à produire régulièrement. L'exposé de ces faits me paraît intéressant, non seulement pour approfondir nos connaissances sur la combustion et sur ses applications si nombreuses, mais aussi pour qu'ils soient rapprochés de certaines apparences cosmiques dont l'explication demeure mystérieuse.

Mécanisme de la flamme ordinaire. — Toute flamme ordinaire se compose de trois parties distinctes :

- 1° A l'intérieur, une partie obscure ou substratum dans laquelle la combustion ne peut avoir lieu, parce que la proportion de combustible est trop forte et dépasse plus ou moins la limite de combustibilité;
- 2º Une nappe d'allumage extérieure bleue, couche plus ou moins visible qui part du bas de la flamme et s'élève, en s'amincissant, jusque vers le milieu;
- 3°. La flamme proprement dite, qui sort de la nappe d'allumage et dont l'éclat dépend de la composition du substratum et de la nature des gaz qui le forment.

C'est dans la nappe d'allumage que les phénomènes mécaniques sont le plus intenses, car c'est dans cette nappe, et là seulement, que se produit le spectre bien connu de

⁽¹⁾ En solution, Hg² constitue un ion complexe bivalent: Ogg, Zeits. f. physik. Ch., t. XXVII, 1898, p. 296.

Swan, ainsi que je l'ai précédemment démontré (1). Ce spectre indique évidemment un choc moléculaire très vif entre le combustible et le comburant.

La nappe d'allumage attire à distance l'air comburant qui l'entoure, et l'attraction se démontre par l'expérience suivante qui est à la portée de tous. On approche une petite flamme, soit celle d'une lampe à essence ordinaire, de la flamme plate d'un bec de gaz dit bec papillon. Dans le bas de la nappe, à quelques millimètres au-dessus du bec, la petite flamme scrutatrice est vivement attirée par la grande flamme; à cette hauteur, les filets d'air sont donc attirés normalement. A mesure qu'on l'élève, la petite flamme devient de plus en plus oblique et, en face de la partie blanche de la flamme principale, elle ne se réunit à l'autre que latéralement. C'est le contraire qui se produirait s'il s'agissait d'un simple entraînement physique.

A la base de la flamme de tous les becs papillons, on remarque des corpuscules filamenteux qui pénètrent dans la flamme et deviennent aussitôt incandescents. Ils ne proviennent pas du gaz, mais de l'air ambiant.

Leur éclat jaunâtre est dû au sodium et au calcium qu'ils contiennent; et fournissent au spectroscope la raie du sodium, absente quand l'air en est exempt. Or, en examinant de près, on reconnaît qu'ils entrent normalement dans la flamme, surtout à la partie inférieure, puis se relèvent aussitôt, car ils demeurent dans l'épaisseur de la nappe d'allumage, qui les entraîne sans qu'ils puissent pénétrer dans le substratum obscur où leur éclat s'éteindrait aussitôt, qui oppose une certaine résistance et est animé d'une vitesse moindre. Ils indiquent la route suivie par les filets d'air alimentant la nappe d'allumage.

Flamme tourbillonnaire spirale. — Si nous augmentons la longueur de notre flamme scrutatrice, elle se tord et s'étale sous l'influence de la nappe d'allumage de la flamme papillon, en dessinant une surface hélicoïdale dextrorsum, ou sinistrorsum suivant le côté où elle est placée.

Il est essentiel de remarquer que la vitesse du combustible fourni par la mèche de la lampe à essence est faible par rapport à celle du gaz du bec papillon. Le gauchissement de la surface, dans ce cas, est assez réduit. Il n'en est plus ainsi quand le gaz de la flamme scrutatrice est animé d'une vitesse beaucoup plus grande que l'autre; on peut voir alors une ou plusieurs spires complètes. Je signalerai, en passant, que cela s'observe sur un feu de bûches de bois, au moment où l'on entend siffler le gaz combustible qui se dégage vivement de l'intérieur du bois; on voit alors se produire des boucles de flamme comprenant plusieurs spires en tire-bouchon; fait curieux, deux boucles se réunissent parfois et se retournent symétriquement vers leur intérieur.

La combustion des gaz peut donc fournir automatiquement des « spirales lumineuses ». J'ai réussi à régulariser le phénomène et à lui donner une netteté qui frappera tous ceux qui voudront répéter mon expérience.

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. 153, 6 novembre 1911, p. 863.

Je prends un bec aplati, capable de donner une flamme papillon, mais ayant une large fente pour que le gaz se dégage sous une pression faible de quelques millimètres d'eau seulement. D'autre part, je dirige obliquement sur sa flamme un jet de gaz sortant de l'orifice d'un chalumeau et se dégageant sous une pression beaucoup plus forte, de 8cm ou 10cm par exemple. Ce jet s'allume en présentant certaines particularités qu'il ne m'est pas loisible d'analyser ici et, traversant entièrement la flamme en raison de sa vitesse, il produit dans celle-ci une échancrure bordée d'un superbe bourrelet. La section de ce bourrelet s'aperçoit à sa partie inférieure; elle est constituée par une flamme spirale, à spire plus ou moins nombreuses, mais d'une finesse merveilleuse. Elle rappelle certaines belles épreuves photographiques de nébuleuses spirales. Le mouvement a lieu de dehors en dedans, et la spirale débute extérieurement par une plage lumineuse qui va en se rétrécissant. Son centre se trouve sur l'axe courbe du bourrelet. Entre celui-ci et le jet de flamme du chalumeau, l'intervalle est obscur; cela correspondrait à l'espace à peu près vide, désert stellaire, dont les nébuleuses spirales sont flanquées d'un côté seulement, d'après M. Max Wolf (¹).

Que suffit-il de supposer pour que le phénomène de la flamme spirale puisse se produire dans les milieux cosmiques? deux nuages gazeux, l'un formé d'un gaz combustible, l'autre d'un comburant; la combustion n'est possible qu'à leur contact seulement; surgit un astre enflammé (étoile ou comète) doué d'une grande vitesse, l'inflammation a lieu, si elle n'existait déjà, et la flamme spirale se produit avec des apparences très diverses dépendant de la position, de l'obliquité de la direction de l'astre sur la nappe nébuleuse, du rapport des vitesses et des proportions réciproques des deux gaz, etc.

Je ferai remarquer, en terminant, qu'il y a une différence essentielle entre ces phénomènes et les tourbillons dans les fluides homogènes; les filets lumineux de la spirale étant le siège du dégagement de l'énergie provenant de la combustion et possédant eux-mèmes une nappe d'allumage, doivent être animés d'une vitesse beaucoup plus grande que les filets obscurs qui les touchent; par suite on doit rencontrer sur un même rayon vecteur de la spirale des séries de maxima et de minima de vitesses. Ne pourrait-on pas trouver dans cette remarque une explication de certains calculs qui ont été faits récemment à propos du système solaire?

⁽¹⁾ Annuaire du Bureau des Longitudes, année 1908, p. A.71, nº 68.

This little was These Distance with the St. Co. St. Co. St. Co. Co. Co.

: grand in area examile nin anniun de diffar de encoe acce

les leux sect udies l'un presonnese le represion.

The risk follows falled marries promot represent princes.

le indum empare et etxe. Deut repure comperement

White is the latter the facility delication and the latter than the

TIPTIE

A de milie et a former our enne uneme et suitan, e prende pant a

Part of a second

ASSET AND ADDRESS ASSET ASSET ASSET

Chapter and Chicago

tire sur le vert. Par l'action de l'acide sulfurique dilué, ils dégagent du gaz sulfureux en donnant du sulfate de cuivre et du cuivre métallique. Les solutions alcalines en séparent l'hydrate jaunâtre d'oxydule soluble dans l'ammoniaque. Ils sont solubles dans l'acide chlorhydrique dilué, en dégageant du gaz sulfureux et la solution ne précipite pas par les sels de baryum. Enfin, si l'on chausse progressivement ces cristaux, ils perdent de l'eau et prennent successivement une teinte brune, puis rougeâtre et ensuite noire (par oxydation), pour donner, si l'on traite le résidu par un courant d'hydrogène, à la température d'ébullition du sousre, un mélange de cuivre (¹) et de sulfate de sodium. Ces cristaux sont donc formés par un sulsite double hydraté de soude et d'oxydule Cu²O.

Restait à déterminer la composition centésimale. 05,5404 de ce sel, fraîchement recueilli, ont donné, après oxydation en solution ammoniacale par le perhydrol dilué, pour le dosage du cuivre : 05,3114 CuSO4, et pour celui de l'acide sulfureux : 05,4541 BaSO4, l'acide de ce sulfate de baryum provenant de l'oxydation du sulfite alcalin et du sulfite cuivreux. Or l'acide contenu dans les 05,3114 CuSO4 a un poids double de celui qu'a donné par oxydation le sulfite cuivreux; si donc, du poids du sulfate de baryum trouvé on retranche celui qui correspond à l'acide sulfurique provenant du sulfite cuivreux, soit 05,2277, la différence, 05,2264, représente le sulfate de baryum correspondant au sulfite alcalin. Ces deux quantités étant sensiblement égales, les cristaux renferment donc le sulfite alcalin et le sulfite cuivreux, molécule à molécule, et la composition du sel est du type: Cu²SO³ + Na²SO³ + Aq. Ce qui prouve, abstraction faite de l'état d'hydratation des sels, que l'équation (A) est bien l'expression de la réalité.

L'analyse de ce sel, il est indispensable de l'effectuer de suite, c'est-à-dire dès qu'il a été séparé du liquide où il s'est déposé, car, après une attente de quelques jours dans le tube où on le conservait, il s'était profondément altéré. Il avait pris une teinte d'un vert foncé et paraissait humide. Si on le place alors sur la balance, on constate au début une diminution rapide de poids qui, pour 5 à 6 décigrammes de matière, peut se poursuivre pendant 15 minutes à 20 minutes et s'élever jusqu'à quelques pour 100 du poids noté dans les premières secondes de la pesée, phénoméne que je n'ai jamais observé avec le sel qu'on vient d'essorer au sortir de ses eaux mères. Cette diminution rapide de poids du sel, au début de son exposition à l'air, est due, ainsi que le prouve l'analyse, à une perte d'eau, une partie de l'eau

⁽¹⁾ Quand, dans un courant d'hydrogène, on chauffe du sulfate de cuivre à la température d'ébullition du soufre (448°), il y a réduction du sel et dégagement abondant d'eau et de gaz sulfureux, auquel succède, subitement vers la fin, l'odeur de H²S. Cela est dû à ce que l'action réductrice de l'hydrogène, à cette température, s'exerce sur l'oxyde CuO et sur l'acide sulfurique devenu libre pour donner du cuivre métallique, sauf de légères traces qui restent à l'état de sulfure Cu²S, qui, lorsque le sel a disparu, cède lentement son soufre à l'hydrogène. Aussi l'odeur du gaz H²S n'est-elle jamais très forte.

de cristallisation étant devenue libre par suite de l'altération du sel, par suite d'une oxydation partielle.

Comme fréquemment les eaux mères, qui imprègnent les composés facilement altérables, aident à cette altération par l'état d'humidité dans lequel elles les maintiennent, j'ai cru bon, dans une nouvelle opération, de soumettre les cristaux, primitivement essorés, à un lavage à l'alcool et de répéter ce traitement par trois fois, en faisant suivre chaque lavage d'un essorage au papier Joseph. L'expérience a confirmé mon attente, car le sel a pu, sans changement apparent dans son aspect, être conservé quelque temps dans les mêmes conditions où le sel non lavé à l'alcool s'était modifié. Il avait gardé sa teinte ambrée primitive, sans trace de coloration verte. De plus, l'analyse a conduit aux mêmes résultats, aussi bien avec le produit abandonné pendant plusieurs jours à lui-même qu'avec celui récemment préparé, cela, soit en dosant le cuivre et l'acide sulfureux, comme précédemment après oxydation (par le perhydrol) du composé dissous dans l'ammoniaque, soit en dosant le cuivre et le sulfate de sodium qui forment le résidu obtenu en réduisant, par l'hydrogène, le sel préalablement desséché et oxydé en le chauffant à l'air.

L'eau étant déterminée par différence, on a, dans tous les cas, trouvé la même composition centésimale qu'exprime la formule

$$Cu^2SO^3 + Na^2SO^3 + 12H^2O$$
.

Comme l'explique l'égalité (A), c'est bien la formation de ce composé, lors de la réduction du sulfite cuivrique engendré par le mélange des solutions des deux sels, qui détermine la production de l'acide dithionique

$$_{2}$$
Cu SO³ + $_{2}$ Na² SO³ = (Cu² SO³ + Na²SO³) + Na²S²O⁶.

C'est aussi ce sulfite double, qui, en se décomposant sous l'action de la chaleur, donne le précipité amarante que nous avons vu se former à chaud. Seulement, comme le sulfite double est d'autant plus stable que la solution est plus riche en sulfite alcalin et que par sa décomposition il remet de ce sulfite en liberté, la décomposition du sel double cuproso-sodique n'est jamais complète quand il y a excès de sel alcalin.

La formation de l'acide dithionique avec les sels de cuivre est donc un phénomène de même ordre que celui qui a lieu avec les sels d'argent; seulement, dans le cas des sels de cuivre, la réaction se produit plus vite à froid, sans que la quantité d'acide dithionique produit soit jamais négligeable, car, des deux dosages d'acide dithionique que j'ai faits au cours de mes recherches, l'un m'a donné 57,9 et l'autre 69,4 pour 100 du rendement théorique calculé d'après l'équation (A).

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur l'acide apoharminecarbonique, l'apoharmine et quelques dérivés de cette base. Note de M. V. HASENFRATZ, présentée par M. A. Haller.

L'apoharmine C⁸H⁸N² est le noyau commun aux alcaloïdes du *Peganum harmala*: la harmine C¹³H¹²N²O et la harmaline C¹³H¹⁴N²O.

O. Fischer (†) l'obtient par distillation de l'acide harmique C¹ºH⁸N²O⁴, acide bibasique résultant de l'oxydation de ces deux alcaloïdes, au moyen de l'acide chromique. Ce savant recommande d'opérer dans le vide avec

og,5 d'acide harmique, au plus.

On conçoit aisément les difficultés qu'il y aurait à obtenir ainsi de grandes quantités d'apoharmine. Après de nombreux essais, j'ai adopté un dispositif qui permet de traiter, en une seule fois, 24g d'acide harmique. J'ai montré expérimentalement que la décomposition de cet acide s'effectue en deux phases distinctes: entre 250° et 280° une seule molécule de CO² s'élimine; le produit obtenu, renfermant encore un carboxyle, est identique à l'acide apoharminecarbonique C8H⁷N²(CO²H) que O. Fischer et Buck (²) avaient déjà préparé par une autre méthode. Cet acide, au-dessus de 330°, donne naissance à l'apoharmine avec perte de CO². L'élimination successive des deux molécules d'anhydride carbonique permet, comme nous le verrons plus loin, de donner des indications sur la position probable des deux carboxyles de l'acide harmique.

A côté de la bromoapoharmine C⁸H⁷BrN², mentionnée dans une Note antérieure (³), j'ai préparé l'iodoapoharmine C⁸H⁷IN² et ses dérivés ainsi que l'acide apoharminesulfonique C⁸H⁷N²SO³H, nouveaux produits substitués de l'apoharmine.

La préparation de l'acide apoharmine carbonique et de l'apoharmine a été réalisée dans les conditions suivantes : dans un tube de verre (long. 80^{cm}, diamètre intérieur 2^{cm}), fermé à l'une de ses extrémités, on répartit 8^g d'acide harmique desséché, sur une longueur de 45^{cm} à partir du fond du tube.

Plusieurs tubes, ainsi garnis, sont placés horizontalement dans un bloc de fonte, de telle sorte que leur partie extérieure soit de 30cm environ.

⁽¹⁾ O. Fischer, Berichte, t. XXII, p. 640.

⁽²⁾ O. Fischer et Buck, Id, t. XXXVIII, p. 329.

⁽³⁾ V. HASENFRATZ, Comptes rendus, t. 154, p. 215.

Acide apoharmine carbonique. — Au moyen d'une trompe à eau, on fait le vide dans les tubes et l'on maintient le bloc à 250°-280° pendant une heure. Leur contenu est repris par l'eau bouillante et la solution obtenue abandonne, à froid, des lamelles incolores qui ont la composition et les propriétés de l'acide apoharminecarbonique C8H'N2CO2H. Celui-ci, chauffé vers 330°, perd CO2 et donne l'apoharmine. Il se combine aux acides et aux alcalis pour former des sels. Son chlorhydrate, en solution aqueuse, est décomposé par l'acétate de soude qui met en liberté l'acide apoharmine-carbonique.

Apoharmine. — Si l'on chauffe l'acide harmique, au delà de 330°, on voit se sublimer, dans les parties des tubes extérieures au bloc, une substance blanche, cristalline, dont la quantité augmente progressivement : c'est l'apoharmine C8H8N2. La réaction est terminée au bout de 3 heures. En chauffant simultanément trois tubes, j'ai obtenu, dans chaque expérience, 10°, 8 d'apoharmine, au moyen de 24° d'acide harmique, ce qui correspond à 75 pour 100 du rendement théorique. On conçoit aisément la possibilité d'augmenter le nombre de ces tubes et par suite la quantité d'apoharmine formée en une seule opération. Cette base fond à 186°, se dissout peu dans l'eau froide, plus aisément à chaud; elle est soluble dans l'alcool.

Iodoapoharmine. — Une solution aqueuse d'apoharmine, contenant de la potasse, est traitée par l'iode dissous dans l'iodure de potassium. Il se forme un précipité blanc qu'on fait cristalliser dans l'alcool faible. L'iodoapoharmine C⁸H⁷IN² se dépose, à froid, en longues aiguilles incolores (P. F. 158°), insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool concentré. La réaction peut se représenter par l'équation

$$C^8H^8N^2 + 2I + KOH = C^8H^7IN^2 + KI + H^2O$$
.

L'hydrogène naissant (Zn + HCl) transforme l'iodoapoharmine en apoharmine. J'ai préparé l'azotate C⁸H⁷I N², NO⁸H + H²O, et le chloroplatinate d'iodoapoharmine (C⁸H⁷IN², HCl)²Pt Cl⁴.

L'iodoapoharmine s'unit à l'iodure de méthyle: l'iodhydrate de méthyliodoapoharmine C⁸ H⁶ IN² CH³, HI, ainsi obtenu, est décomposable par la potasse en donnant la méthyliodoapoharmine C⁸ H⁶ IN² CH³ qui cristallise, dans l'alcool faible, en aiguilles incolores (P. F. 155°-156°). Cette base méthylée est très peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout très facilement dans l'alcool fort.

Acide apoharminesulfonique. — On l'obtient en dissolvant l'apoharmine dans l'acide sulfurique concentré froid. La solution acide est versée dans l'eau et la liqueur est évaporée, au bain-marie, jusqu'à l'apparition de cristaux à la surface du liquide. Après refroidissement, on essore et l'on fait cristalliser le produit dans l'eau. L'acide apoharminesulfonique C⁸ H⁷ N² SO³ H forme des prismes incolores, plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide. L'acide chlorhydrique concentré bouillant le transforme en chlorhydrate d'apoharmine.

Le même procédé de sulfonation, appliqué à la harmaline, m'a permis de préparer l'acide harmalinesulfonique C¹³H¹³N²O.SO³H, encore inconnu : longues aiguilles jaune d'or. Cet acide se dissout faiblement dans l'eau en lui communiquant une fluorescence bleue très intense. HCl concentré bouillant le ramène à l'état de chlorhy-

drate de harmaline. O. Fischer et Buck avaient déjà obtenu le dérivé sulfonique de la harmine en traitant par quelques gouttes de SO⁴H² une solution de harmine dans l'anhydride acétique chaud.

L'existence d'un acide apoharminesulfonique, décomposable par HCl, indique que le radical SO³ H est rattaché à l'un des atomes d'azote de l'apoharmine et constitue un nouvel argument en faveur de la nature secondaire de cette base, dont O. Fischer a préparé le dérivé méthylé.

La possibilité de préparer la méthyliodoapoharmine montre que l'iodoapoharmine, de même que l'apoharmine, est une base secondaire. Il en résulte que l'iode s'est substitué à l'hydrogène appartenant à la chaîne car-

bonée de l'apoharmine.

O. Fischer (') a établi que l'acide harmique forme, avec la résorcine, un produit analogue à la fluorescéine : on peut donc admettre que les deux carboxyles de cet acide sont en position ortho. De plus, j'ai démontré expérimentalement qu'un de ces carboxyles cède CO^2 plus aisément que l'autre, ainsi qu'en témoigne la formation de l'acide apoharminecarbonique. Or, on sait que les composés ayant un ou plusieurs CO^2 II, greffés sur un noyau cyclique azoté, perdent facilement CO^2 lorsqu'un carboxyle occupe la position α , par rapport à l'atome d'azote (ex : l'acide quinoléique ou acide α - β -pyridinedicarbonique donne naissance à l'acide nicotique ou acide β -pyridinecarbonique).

Dans ces conditions, il est vraisemblable de supposer que les deux carboxyles de l'acide harmique sont placés en α et β par rapport à l'un des atomes d'azote de l'apoharmine. L'acide harmique serait l'acide α-β-apoharminedicarbonique et se décomposerait à 250°-280° en acide β-apoharminedicarbonique et se décomposerait à 250°-28

minecarbonique par perte du carboxyle situé en a.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur l'éther γ-éthoxyacétylacétique. Note de M. Marcel Sommelet, présentée par M. A. Haller.

Les éthers-sels des acides acycliques α -bromés réagissent, comme on sait, en présence du zinc, sur la plupart des aldéhydes et des cétones pour donner naissance à des éthers d'acides-alcools β . Cette réaction n'a, par contre, été appliquée aux éthers-sels que dans deux cas, ceux du formiate

⁽¹⁾ O. Fischer, Berichte, t. XXX, p. 2486.

et de l'oxalate d'éthyle, et ne semble pas caractéristique, en général, des éthers-sels à fonction simple de la série acyclique : l'êther acétique, par exemple, quoique homologue immédiat de l'éther formique, mis à réagir sur l'éther bromacétique en présence du zinc, ne m'a fourni que des traces d'un composé β-cétonique. En présence de ces faits, je me suis demandé si un facteur particulier n'intervient pas dans le cas des éthers des acides formiques et acétiques. Ces acides sont, le second surtout, des acides forts, comme l'atteste la valeur de leur conductibilité électrique; j'ai pensé qu'il pouvait y avoir une relation entre ce caractère et la réactivité manifestée par leurs éthers vis-à-vis des éthers bromés et en vue de chercher une vérification de cette hypothèse, j'ai essayé de condenser avec les éthers bromés, en présence du zinc, l'éther éthoxyacétique dont l'acide possède une énergie fonctionnelle comparable à celle de l'acide formique. J'ai obtenu des résultats positifs en employant différents éthers bromés; je ne m'occuperai dans cette Note que de ceux fournis par l'éther bromacétique.

Les éthers éthoxyacétique et bromacétique réagissent molécule à molécule, en présence d'un atome de zinc, pour engendrer un dérivé zincique complexe que l'eau décompose avec mise en liberté d'un éther β -cétonique, l'éther γ -éthoxyacétylacétique :

$$\begin{array}{l} C^{2}H^{5}O \cdot CH^{2} \cdot CO^{2}C^{2}H^{5} + BrCH^{2} \cdot CO^{2}C^{2}H^{5} + Zn \\ \rightarrow C^{2}H^{5}O \cdot CH^{2} \cdot C(OZnBr)(OC^{2}H^{5}) \cdot CH^{2} \cdot CO^{2}C^{2}H^{5} \\ \rightarrow C^{2}H^{5}O \cdot CH^{2} \cdot CO \cdot CH^{2} \cdot CO^{2}C^{2}H^{5}. \end{array}$$

Cette réaction est donc comparable à celle à laquelle donne lieu l'éther oxalique qui se transforme, dans des conditions analogues, en éther oxalacétique.

L'éther \gamma-éthoxyacétylacétique, après purification par l'intermédiaire de son dérivé cuprique et rectification, est un liquide incolore au moment de sa préparation, mais s'altérant assez rapidement quand on le laisse au contact de l'air. Il bout à 105°-106° sous 11mm et à 116°-117° sous 20mm; sa solution alcoolique se colore en rouge vif quand on l'additionne de perchlorure de fer; il réduit lentement à froid, rapidement à chaud, la solution ammoniacale de nitrate d'argent.

Son dérivé cuprique (C²H⁵.O.CH².CO.CH — CO²C²H⁵)²Cu se forme facilement quand on agite l'éther β-cétonique avec une solution aqueuse d'acétate de cuivre; ce sel se dépose par refroidissement de sa solution benzénique bouillante sous forme d'aiguilles vert clair fusibles à 145°-146°; l'eau bouillante le décompose avec production d'oxydule de cuivre.

Chauffé avec une solution alcoolique d'hydrate d'hydrazine, l'éther γ-éthoxyacétylacétique fournit l'éthoxyméthyl-3-pyrazolone

Celle-ci cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles fusibles à 148°-149°, 5.

L'éther y-éthoxyacétylacétique est saponifié à froid par la soude en solution aqueuse demi-normale; quand on acidule il y a mise en liberté d'anhydride carbonique et

d'éthoxyacétone ordinaire.

Traité par l'éthylate de sodium en solution alcoolique, l'éther γ-éthoxyacétylacétique se transforme en dérivé sodé. Si l'on fait réagir sur ce dernier le chlorure de benzyle, on obtient un mélange des dérivés α-benzylé et αα-dibenzylé. L'éther α-benzyl-γ-éthoxyacétylacétique C²H⁵O.CH².CO.CH (CH².C°H⁵)CO²C²H⁵ bout à 185°-187° sous 14mm; il donne une pyrazolone fondant à 119°-120° et fournit, quand on le saponifie par la potasse en solution alcoolique normale, l'éthoxy-1-phényl-4-butanone. 2 C³H⁵.CH².CO.CH².CO.CH².OC²H⁵ bouillant à 157° sous 19mm-20mm, dont la semicarbazone fond à 103°-105°. L'éther αα-dibenzyl-γ-éthoxyacétylacétique C²H⁵O.CH².CO.C(CH².C°H⁵)².CO²C²H⁵ est huileux et bout à 243°-247° sous 14mm; la potasse en solution alcoolique concentrée le dédouble avec production d'acide dibenzylacétique.

CHIMIE ORGANIQUE. — Action du bromure de phénylmagnésium sur la pinacoline et sur la méthylpinacoline. Note de M^{me} RAMART-LUCAS, présentée par M. A. Haller.

Nous avons montré, dans un précédent Mémoire (¹), que le réactif de Grignard réagissait sur la triméthylacétophénone pour donner des alcools tertiaires de la forme

qui, chauffés avec de l'acide formique, ou par simple ébullition à la pression ordinaire, se déshydratent en donnant des carbures. Cette déshydratation qui, dans ces conditions, n'est jamais complète, peut s'obtenir très facilement et intégralement par l'action d'un mélange d'anhydride acétique et de chlorure d'acétyle.

Le mode opératoire est le suivant : on dissout une partie de carbinol dans un mélange de deux parties d'anhydride acétique et de deux parties de chlorure d'acétyle. On chauffe le tout au bain-marie pendant quelques heures et l'on arrête quand on voit le mélange se colorer. On laisse alors reposer quelques jours dans un cristallisoir à la température ordinaire.

Le liquide se sépare en deux couches qui sont souvent précédées par un dépôt huileux d'apparence cristalline.

⁽¹⁾ Pauline Lucas, Comptes rendus, t. 150, p. 1058.

On traite ensuite par de l'eau, on reprend par l'éther, et la solution éthérée est lavée avec une solution de carbonate de soude, puis à l'eau.

On décante, on sèche sur du sulfate de soude, on chasse l'éther et l'on distille ce résidu à la pression ordinaire ou sous pression réduite suivant le cas.

On obtient ainsi du premier jet un produit parfaitement pur. Cette réaction est très générale et s'applique à tous les carbinols provenant de l'action des organo-magnésiens sur les trialcoylacétophénones.

L'oxydation chromique du 2.2-diméthyl-3-phényl-3-butanol donne, à côté d'anhydride carbonique et de triméthylacétophénone, de l'acétophénone dont la formation est assez difficile à expliquer.

Nous avons complété nos recherches en oxydant l'alcool lui-même et en le préparant, ainsi que le carbure qui en dérive, par un procédé différent. L'oxydation du 2.2-diméthyl-3-phényl-3-butanol, faite en milieu acétique par l'acide chromique, nous a donné les mêmes produits d'oxydation que le carbure, et en particulier de l'acétophénone. Cela nous porte à croire qu'une partie au moins du carbinol s'est d'abord déshydratée avant de subir l'action oxydante de l'acide chromique.

Le 2.2-diméthyl-3-phényl-3-butanol peut encore s'obtenir par l'action du bromure de phénylmagnésium sur la pinacoline, suivant la réaction

$$\begin{array}{c} \text{\ref{CH}}^3\\ \text{\ref{CH}}^3\\ \text{\ref{CH}}^3\\ \text{\ref{CH}}^3\\ \text{\ref{CH}}^3\\ \end{array} = C - CO - CH^3 + C^6 H^5 Mg Br \\ \rightarrow CH^3 - C - CH^3 \\ CH^3 - CH^3 \\ CH^3 - C - CH^3 \\ CH^3 - CH$$

Cette réaction ne présente pas de particularité. La pinacoline réagit très vivement sur la solution éthérée de bromure de phénylmagnésium. On chauffe 2 heures au bain-marie, puis on décompose le produit de réaction en le versant dans de l'eau glacée. La solution éthérée décantée et convenablement lavée nous a donné, à côté d'un peu de pinacoline non entrée en réaction, un produit passant à 114°-116° sous 13^{mm}, point d'ébullition du carbinol cherché. Les rendements sont environ de 60 pour 100.

Ce liquide, soumis à l'analyse élémentaire, nous a fourni des nombres en carbone de 0,8 à 1 pour 100 trop faibles quelles que soient les modifications que nous avons apportées dans la préparation de cet alcool et quelles que soient les purifications auxquelles nous l'avons soumis.

Nous l'avons déshydraté de la façon habituelle et nous avons obtenu un liquide distillant à 88°-89° sous 12^{mm} point d'ébullition du carbure cherché; mais ici encore, nous avons trouvé à l'analyse des nombres un peu faibles en carbone. L'impureté qui souillait le carbinol a donc passé dans le car-

bure. Ce dernier, soumis à l'oxydation chromique en milieu acétique, a donné de l'anhydride carbonique de l'acétophénone et de la triméthylacétophénone. Ces résultats sont identiques avec ceux obtenus par oxydation du carbinol précédent.

Nous avons traité également la méthylpinacoline [obtenue par méthylation de la pinacoline (') par l'amidure de sodium et l'iodure de méthyle | par du bromure de phénylmagnésium dans les mêmes conditions que la pinacoline. Nous avons obtenu, à côté de beaucoup de méthylpinacoline non entrée en réaction, le 2.2-diméthyl-3-phényl-3-pentanol, avec des rendements de 20 pour 100. L'analyse cette fois nous a donné de bons nombres ainsi que pour le carbure provenant de sa déshydratation par la méthode ordinaire.

L'oxydation de ce carbure nous a donné uniquement de l'anhydride carbonique et de la triméthylacétophénone sans traces d'acétophénone.

Nous avons aussi essayé l'action du bromure de phénylmagnésium sur la diméthylpinacoline ou pentaméthylacétone et nous avons con staté qu'il n'y avait pas réaction.

De ces résultats nous pouvons conclure à l'identité des produits obtenus par l'action des iodures d'alcoylmagnésium sur la triméthylacétophénone et par l'action du bromure du phénylmagnésium sur les pinacoline et méthylpinacoline. La présence d'acétophénone parmi les produits d'oxydation du dérivé méthylé ne peut s'expliquer qu'en admettant, comme nous l'avons fait, un noyau triméthylénique dans le carbure.

CHIMIE ORGANIQUE. — Étude du pentène-1-ol-4:

CH² = CH — CH² — CH OH — CH³.

Note de M. H. Pariselle, présentée par M. A. Haller.

Le pentène-1-ol-4 a été préparé par Wagner et Kufschinow (²), en faisant agir le zinc sur un mélange d'iodure d'allyle et d'aldéhyde éthylique; ils n'ont donné aucun renseignement, ni sur le mode opératoire, ni sur les rendements.

Dans le but d'étudier cet alcool, j'ai essayé de le préparer par différentes méthodes.

(1) HALLER et BAUER, Comptes rendus, t. 150, 1910, p. 582-589.

⁽²⁾ Wagner, Ber. der deutsch. chem. Gesell., t. XXI, p. 3350, et t. XXVII, p. 2434.

- 1º Étant arrivé à d'assez bons résultats pour le butène-2-ol-4 (¹), par l'action du bromure d'allyle sur un mélange de magnésium et de trioxyméthylène, j'ai essayé d'appliquer un procédé analogue à la préparation du pentène-1-ol-4, en remplaçant le trioxyméthylène par la paraldéhyde. Le rendement de l'opération a été à peu près nul, la plus grande partie de la paraldéhyde étant restée inaltérée.
- 2° Selon le procédé général indiqué par M. Fournier dans sa Thèse, j'ai fait tomber sur de la tournure de zinc un mélange de bromure d'allyle et d'aldéhyde éthylique. Aucune réaction ne s'est produite, même en chauffant, la température qu'il est nécessaire d'atteindre étant sans doute supérieure à la température d'ébullition de l'aldéhyde.

3º Le procédé suivant m'a donné des résultats moyens :

Préparation du pentène-1-ol-4. — Sur 24⁵ de magnésium finement tourné et baigné d'éther sec, on fait tomber goutte à goutte 10⁵ de bromure d'allyle. Quand l'action du bromure s'est ralentie, on ajoute 4⁵ d'aldéhyde. La réaction est très vive; il faut avoir soin de munir l'appareil d'un réfrigérant très puissant, parcouru par de l'eau à 0°, pour condenser les vapeurs d'aldéhyde et les ramener au sein de la réaction.

On recommence les additions successives des deux corps jusqu'à ce qu'on ait

introduit 1208 de bromure d'allyle et environ 505 d'aldéhyde.

Le bromure versé, on continue à chauffer au bain-marie pendant 4 ou 5 heures. Les produits de la réaction sont jetés dans une assez faible quantité d'eau glacée; on ajoute de l'acide sulfurique pour dissoudre la magnésie et l'on extrait la couche aqueuse à l'éther.

Les deux solutions éthérées sont réunies et séchées sur du carbonate de potassium; le tout est distillé et fractionné de la façon suivante :

- 1° Tout ce qui passe à la température du bain-marie est un mélange d'éther et de biallyle.
- 2° On recueille ce qui passe entre 100° et 130°. Cette fraction rectifiée donne un liquide qui bout à 115°-116°: c'est l'alcool cherché.

Le rendement des diverses opérations a varié entre 12 et 20 pour 100.

Le pentène-1-ol-4, qui bout à 115°-116°, est un liquide incolore, peu soluble dans l'eau. Il décolore l'eau de brome ainsi qu'une solution de permanganate. Voici ses constantes physiques :

$$d_{20}=$$
 0,840 (Wagner indique 0,834). $n_{\rm D}^{20}=$ 1,425 Trouvé. Calculé. $R_m \ldots 26,17$ 26,23

⁽¹⁾ Pariselle, Comptes rendus, t. 148, p. 849.

ÉTHER ACÉTIQUE $CH^2 = CH - CH^2 - CH(CO^2 CH^3) - CH^3$:

J'ai préparé cet éther avec de bons rendements en chauffant du pentène-1-ol-4 avec un excès d'anhydride acétique.

Point d'ébullition: 132°-135°.

ÉTHER CHLORHYDRIQUE $CH^2 = CH - CH^2 - CH Cl - CH^3$:

Préparation. — Dans un petit ballon maintenu constamment à 0° on place 205 de pentène-1-ol-4 et l'on ajoute par petites portions du pentachlorure de phosphore jusqu'à concurrence de 465. La réaction terminée, on verse le liquide dans de l'eau froide.

La couche surnageante est décantée, lavée à l'eau alcaline, puis à l'eau, et enfin desséchée sur du chlorure de calcium.

A la distillation ce liquide se sépare en deux fractions : la première, passant de 95° à 110° ; la seconde, de 140° à 155° .

La première fraction rectifiée m'a donné un liquide bouillant de 97° à 100° sous la pression atmosphérique : c'est le chlorobutène

$$\begin{array}{c} \text{CH2} = \text{CH} - \text{CH}2 - \text{CHCl} - \text{CH}3 & (Analyse: Cl 33,69 pour 100). \\ \\ d_{15} = 0,934 \\ n_b^{15} = 1,417 \\ \\ \text{Trouvé.} & \text{Calculé.} \\ R_m..... & 28,12 & 27,96 \end{array}$$

DICHLOROPENTANE-2-4 CH³ - CHCl - CH² - CHCl - CH³:

La deuxième fraction rectifiée donne un liquide dont le point d'ébullition est 147°-150° sous la pression atmosphérique. L'analyse (Cl 50, 54 pour 100) correspond à la formule brute C⁵ H¹⁰ Cl².

Le dichloropentane provient évidemment de la fixation de l'acide chlorhydrique sur le chlorobutène précédent. Dans la fixation d'un hydracide sur la liaison allylique, l'halogène se fixant sur le carbone secondaire, on a bien le dichloropentane-2-4.

Je me propose d'étudier l'action de la potasse sur le chlorobutène et le dichlorobutane.

CHIMIE ORGANIQUE. — Action de la potasse caustique sur les alcools tertiaires; nouvelle méthode de diagnose des alcools. Note de M. MARCEL GUERBET, présentée par M. E. Jungfleisch.

Dans des Communications antérieures (4) j'ai montré que les alcools primaires, chauffés vers 230° avec de la potasse caustique, donnent toujours naissance aux acides correspondants et que la transformation est intégrale, lorqu'ils renferment au moins sept atomes de carbone dans leur molécule.

Dans les mêmes conditions, les alcools secondaires se comportent autrement. Une petite partie de l'alcool mis en réaction est bien oxydée par la potasse caustique avec formation de deux acides et dégagement d'hydrogène, mais la plus grande partie se transforme en alcools deux et trois fois plus condensés.

Je viens montrer aujourd'hui qu'à 230° les alcools tertiaires sont à peine attaqués par la potasse caustique. Au-dessus de cette température, ils sont lentement oxydés et donnent naissance à des acides par scission de leur molécule.

Les alcools primaires, secondaires et tertiaires se comportent donc différemment sous l'action de la potasse caustique et l'on peut fonder, sur cette différence, une nouvelle méthode de diagnose des alcools de poids moléculaire élevé.

Pour savoir si un alcool donné est primaire, secondaire ou tertiaire, on chauffera pendant 16 heures à 230°, en tube scellé, 3cm³ de cet alcool avec 3s de potasse caustique préalablement déshydratée par fusion. Le contenu du tube devient ainsi complétement solide. Après son refroidissement, on en brisera la pointe sur la cuve à eau afin de recueillir les gaz formés. Si l'alcool en expérience est primaire ou secondaire, le volume du gaz dégagé sera important. Si l'alcool est tertiaire, il se dégagera à peine quelques centimètres cubes de gaz; souvent le dégagement sera nul, ou même il y aura absorption.

On versera ensuite de l'eau sur le contenu du tube. Si l'alcool est primaire, il aura été totalement transformé en sel de potasse de l'acide correspondant et tout se dissoudra. Si l'alcool est secondaire ou tertiaire, on verra se réunir, à la surface de la solution aqueuse, une couche huileuse occupant à peu près le volume de l'alcool employé.

Mes expériences ont été faites sur l'alcool butylique tertiaire, le diméthyléthylcarbinol, le méthyléthylpropylcarbinol, le méthylpropylisoamylcarbinol.

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. 153, 1911, p. 1487.

L'alcool butylique tertiaire $(CH^3)^3 \equiv COH$ employé fondait à 22°. On a fait une série de dix tubes scellés contenant chacun 10°m³ de cet alcool et 10° de potasse caustique anhydre et l'on a chaussé 16 heures à 230°-240°. A l'ouverture des tubes, il s'est dégagé un mélange d'hydrogène et d'un carbure éthylénique, dont le bromure répond à la formule $C^4H^8Br^2$ et qui est très probablement le bromure de diméthyléthylène asymétrique. Les 100° d'alcool butylique tertiaire employés ont donné seulement 0°,72 de ce bromure.

Le contenu des tubes a été dissous dans l'eau, puis on a presque neutralisé la solution par l'acide sulfurique et on l'a distillée dans un courant de vapeur d'eau pour entraîner la totalité de l'alcool qu'elle renfermait et qui s'est montré exclusivement formé d'alcool butylique tertiaire. Le résidu de la distillation contenait, à l'état de sels, les acides formés dans l'action de la potasse sur cet alcool. On l'a acidulée par l'acide sulfurique et l'on a entraîné dans un courant de vapeur d'eau la totalité de ces acides. Saturés par la baryte, ils ont donné seulement of, 40 d'un mélange de formiate et d'acétate de baryum. L'alcool butylique tertiaire était donc resté inaltéré presque en entier.

Le diméthyléthylearbinol (CH3)² = COH - C²H⁵ employé bouillait à 102°-103°. Traité comme il a été dit pour l'alcool butylique tertiaire, il s'est comporté comme lui.

Avec 2005 de cet alcool, il a été obtenu 25,40 d'un bromure bouillant à 169°-173° en se décomposant, répondant à la formule C5H¹0Br² et qui est très probablement identique au bromure de triméthyléthylène (CH³)² = CBr — CHBr — CH³. On a recueilli, de plus, des acides qui ont donné 25,534 d'un mélange de formiate et de propionate de baryum.

Une expérience, réalisée en chauffant 3^{cm³} de diméthyléthylcarbinol, pendant 16 heures à 230°, avec 3^g de potasse caustique, a fourni seulement 1^{cm³},2 de produits gazeux.

Le *méthyléthypropylcarbinol* CH³ — COH — G³ H⁷, employé avait été préparé par G² H⁵.

la méthode de Grignard avec le bromure d'éthylmagnésium et la méthylpropylcétone. Il bouillait à 139°-141°.

On a traité, comme il a été dit plus haut, 50°ms de cet alcool, renfermé dans cinq tubes scellés. A l'ouverture de ces tubes, on a observé une absorption de l'eau de la cuve. Environ 5ems d'eau sont entrés ainsi dans chaque tube. Le produit de la réaction a fourni seulement os,62 d'un sel de baryte, que l'analyse a caractérisé pour du butyrate de baryum.

Le méthylpropylisoamylcarbinol CH3 — COH — C5 H11 employé avait été obtenu C3 H7

en faisant réagir la méthylpropylcétone sur le bromure d'isoamylemagnésium.

Cet alcool, inconnu jusqu'ici, est un liquide incolore, d'odeur agréable. Il bout à 192°. Sa densité à 0° est 0,8421.

On a chauffé avec la potasse, comme il a été dit plus haut, 208 de cet alcool distribués

dans quatre tubes scellés. Après refroidissement des tubes, on a constaté, en les ouvrant, une faible dépression. Les acides formés ont donné 06,41 de sels de baryte contenant 41,52 pour 100 de leur poids de baryum. Un accident m'a empêché de fractionner ces acides, qui sont vraisemblablement les acides butyrique et isovalérique.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur les dérivés nitrés de l'oxyde de phényle. Note de MM. A. Mailhe et M. Murat, présentée par M. Ch. Moureu.

Les dérivés nitrés de l'oxyde de phényle sont encore mal connus. La littérature chimique mentionne un dérivé dinitré fondant à 142° (Haüsermann), à 136° (Hoffmeister), obtenu par nitration directe du phényléther, un isomère fondant à 71° (Wilgerodt), et enfin un dérivé tétranitré préparé par action du dinitrophénate de potassium sur la benzine chlorodinitrée (¹). Récemment, Cook (²) a préparé l'oxyde de dinitro-2.4-diphényle par l'action du phénate de potassium sur le bromo-1-dinitro-2.4-benzène. La nitration ultérieure de ce composé l'a conduit au dérivé trinitré.

Nous nous sommes proposé de préparer les différents dérivés nitrés de l'oxyde de phényle par nitration directe de ce composé, et de voir s'il n'était pas possible d'arriver à une formation régulière de ces corps.

Lorsqu'on introduit peu à peu l'oxyde de phényle cristallisé dans l'acide azotique fumant refroidi, on observe une violente réaction; l'oxyde se dissout instantanément, et l'on obtient finalement un liquide noir. Versé dans l'eau, le mélange donne un précipité visqueux. Après plusieurs lavages à l'eau, suivis d'un dernier à l'eau ammoniacale, la masse est traitée par l'éther; elle se change en un produit jaune, que l'on sépare par filtration de la liqueur éthérée. Ce produit n'a pas un point de fusion défini. Nous avons pensé qu'il était constitué par un mélange de dérivés nitrés, et nous l'avons soumis à une séparation méthodique par l'alcool et le tétrachlorure de carbone. L'alcool bouillant en dissout une partie. Les cristaux obtenus, soumis à une série de cristallisations fractionnées, se séparent en deux parties: l'une fond à 95°, c'est le dérivé tétranitré C'h H3 (NO2)². O. C'h H3 (NO2)². D'après ce que nous connaissons des analogies, les deux résidus nitrés ont pris dans chaque noyau les positions 4.2, par rapport à l'oxygène placé en 1. La seconde partie, plus soluble dans l'alcool, fond à 108°-110°; c'est le dérivé trinitré C'h H3 NO2. O. C'h H3 (NO2)².

Ces deux composés se présentent en aiguilles jaunes, fondant nettement sans décomposition.

Le résidu brut provenant d'un premier traitement à l'alcool bouillant est épuis é par une nouvelle dose d'alcool. On en retire un dérivé pentanitré, fondant à 86°-88°.

⁽¹⁾ WILGERODT, Deutsch. chem. Gesell., 1879, p. 763.

²⁾ Cook, Am. chem. Soc., t. XXXII, 1910, p. 1285.

La poudre insoluble dans l'alcool est alors traitée par le tétrachlorure de carbone chaud. Ce solvant enlève une poudre cristalline fondant mal entre 110° et 120°. Elle

paraît être un mélange de dérivés nitrés.

En traitant enfin le résidu par l'éther, on en sépare deux produits: l'un, le moins soluble, fondant à 138°-139°, constitue le dérivé dinitré dipara C6 H1NO2. O. C6 H4NO2; l'autre, très soluble, fond à 67°; c'est l'oxyde de phényle hexanitré en 2.4.6 dans chaque noyau.

On trouve une dose importante de ce composé dans la solution éthérée provenant

du traitement par l'éther de la masse visqueuse brute de la nitration.

On voit que l'action de l'acide azotique fumant ne fournit pas de dérivés nitrés supérieurs au sixième terme. Mais, lorsqu'on traite une portion de la poudre brute résultant de l'action de l'acide nitrique par le mélange sulfo-

nitrique, on atteint le dérivé octonitré, fondant à 195°.

L'oxyde de phényle mononitré C⁶H⁵O. C⁶H⁴NO² n'ayant pas été rencontré dans les produits de la nitration directe par l'acide azotique fumant, nous avons essayé de le préparer par nitration en milieu acétique. Effectivement, on obtient vers 50° un composé cristallisé en beaux prismes clinorhombiques, fondant à 56°. C'est le dérivé mononitré; d'après toutes les analogies, le groupe nitré a dû se placer en para par rapport à l'oxygène. Il est aisément réduit par le fer et l'acide acétique, en donnant la phényloxy-aniline, C⁶H⁵O.C⁶H⁴NH², cristaux fondant à 82°. Cette amine fournit par le chlorure de chaux une coloration rouge très intense et persistante. Nous poursuivrons son étude et celle de ses dérivés.

Après séparation des cristaux d'oxyde de phényle mononitré para, il reste un liquide qui est constitué par le dérivé mononitré ortho. Il bout à 185° sous 55^{mm}.

On voit qu'il est possible d'obtenir, par action directe de l'acide azotique, les différents dérivés nitrés de l'oxyde de phényle. Sauf le dinitré qui avait été bien défini, les autres dérivés que nous avons isolés étaient inconnus. Tous ces composés sont facilement réduits en dérivés aminés, dont nous poursuivons l'étude.

BOTANIQUE. — Sur l'Achromatium oxaliferum Schew. Note (1) de M. J. Virieux, présentée par M. L. Mangin.

Au cours de mes recherches sur les lacs du Jura, j'ai rencontré, dans les

⁽¹⁾ Présentée dans la séance du 4 mars 1912.

vases du fond (5^m-15^m) de très nombreux exemplaires de l'Achromatium oxaliferum décrit, en 1893, par Schewiakoff (¹). J'en poursuivais l'étude, quand j'ai reçu de MM. West et Griffiths (²) une Note sur le même organisme qu'ils ont cru devoir appeler Hillousia mirabilis; au même titre que Modderula Hartwigi de Frenzel (³), ce nom doit être rejeté dans la synonymie. Comme mes résultats diffèrent de ceux obtenus jusqu'ici, je les signalerai brièvement.

I. Cytologie. — Les cellules, rapidement collées à l'albumine, ont été immédiatement fixées par les réactifs (Flemming, Hermann, Merkel, Tellyesnicky, picroformol, sublimé acétique, etc.). Le protoplasma, facilement teint par les colorants ordinaires, montre un réseau de larges alvéoles englobant de volumineuses inclusions qui le masquent totalement sur le vivant.

La question du noyau est plus délicate: West et Griffiths prétendent que la chromatine manque totalement; Schewiakoff y décrit un corps central à mailles plus larges que dans la couche périphérique: pas plus que West, je n'ai pu faire cette distinction, inspirée sans doute par les idées de Bütschli. Il interprète ensuite les corpuscules réfringents fixés sur les mailles plasmiques comme de la chromatine ou, au moins, comme des corps rouges de Bütschli. En réalité, ces inclusions sont rebelles à toute coloration, non seulement par les réactifs nucléaires, mais encore par des substances très peu électives: fuchsine, violet de méthyle, etc. Ce ne sont pas davantage des corpuscules métachromatiques: ils sont insolubles dans l'acide acétique dilué et ne fixent pas le bleu Unna.

Par contre, avec les techniques nucléaires délicates, on peut mettre en évidence de très petits grains chromatiques alignés sur le plasma et fort nets sur des préparations à l'hématoxyline ferrique. Sur des cellules non soumises aux déshydratants on peut voir, côte à côte, les corpuscules réfringents restés incolores et les grains de chromatine intensément colorés, par exemple, au bleu Unna.

On a donc là un exemple de noyau diffus, de chromidium, tel qu'on en a signalé chez plusieurs Protistes et là, cet appareil nucléaire s'étend dans

⁽¹⁾ W. Schewiakoff, Ueber einen neuen bakterienähnlichen Organismus des Süsswassers, Heidelberg, 1893.

⁽²⁾ G.-S. West et Griffiths, Hillousia mirabilis, a Giant Sulphur Bacterium (Proc. Roy. Soc., B., t. LXXXI, 1909).

⁽³⁾ J. FRENZEL, Biol. Centralbl., t. XVII, 1897, p. 801.

toute la cellule, même à la périphérie. Chez *Thiophysa*, organisme très voisin de l'*Achromatium*, Hinze (¹) a décrit une disposition analogue.

II. Inclusions. — Elles sont de deux sortes : des corps réfringents, plus ou moins sphériques, inclus dans les mailles du plasma (globules), et d'autres, plus petits, de nature différente, fixés sur les travées mêmes du reticulum (corpuscules).

a. Globules. — Schewiakoff en a fait une étude fort soignée que nous avons reprise et quelque peu précisée. Ils contiennent du calcium et peuvent produire l'acide oxalique; après la mort, ils diffusent à travers la membrane



Fig. 1. — Portion de cellule non déshydratée (picroformol, bleu Unna) montrant les corpuscules réfringents avec les grains de chromatine.



Fig. 2. — Réseau plasmique ne montrant plus que les grains de chromatine (sublimé, hématoxyline ferrique, orangé, baume).

et forment, à l'extérieur, dans l'eau distillée, de gros cristaux d'oxalate de chaux; ce seln'existe pas tel quel dans la cellule. Il n'y a pas non plus d'acide oxalique libre, car le rouge Congo n'est pas bleui; de plus, l'addition d'un sel de calcium (NO³Ca, CaCl²) n'insolubilise pas le contenu dans l'acide acétique.

Ces faits, joints aux autres réactions observées, nous permettent de dire, sans préciser davantage, qu'il s'agit d'un composé calcique, soit del'acide oxalique demi-éthérifié (Schewiakoff), soit d'un corps capable de produire cet acide, post mortem. En tout cas, il est impossible de considérer, avec West et Griffiths, les globules comme constitués par du soufre.

b. Les corpuscules, bien distincts des globules, par leur insolubilité dans l'acide acétique dilué, sont aussi de composition incertaine. Bien que

⁽¹⁾ G. Hinze, Berichte, t. XXI, 1903, p. 309.

jusqu'ici on les ait considérés soit comme de la chromatine, soit comme un nucléo-protéide quelconque (West), ils sont très probablement constitués par du soufre. Outre une analogie frappante avec les gouttelettes des Beggiatoa, ils présentent quelques réactions caractéristiques : entre autres leur solubilité dans l'acide acétique pur (cf. Gasperini, Corsini), et une résistance exceptionnelle aux acides minéraux, même concentrés. Les solvants du soufre : CS², carbures divers, alcalis, etc., agissent très inégalement et, par suite, en s'en tenant aux réactions microchimiques, on ne peut se prononcer rigoureusement.

Une expérience appuie cependant cette façon de voir : des Achromatium cultivés dans l'eau de lac, additionnée chaque jour de quelques gouttes d'une solution aqueuse de H²S, se sont montrés, après une quinzaine de jours, encore bien vivants et mobiles : les globules avaient disparu et, par contre, les corpuscules s'étaient multipliés au point de rendre les cellules complètement noires. Inversement, abandonnés dans l'eau pure, les Achromatium perdent leurs globules et, en 2-3 jours, leurs corpuscules. Ce fait a une grande importance, car Winogradsky et tous les auteurs qui se sont occupés de sulfuraires ont également obtenu cette vérification biologique.

Par suite on pourrait rapprocher cet être si curieux, des Thiobactériacées dont certains types (*Chromatium*, *Thiophysa*) ne sont pas très éloignés. Sa biologie, au milieu des débris cellulosiques et des fermentations variées, dans la vase des lacs et des tourbières (¹), est remarquable.

PHYSIOLOGIE. — De l'anesthésie générale par voie rectale à l'aide de mélanges titrés d'air et de chloroforme ou de vapeurs de chlorure d'éthyle. Note de MM. Victor Dupont et Jean Gautrelet, présentée par M. Yves Delage.

La pensée de substituer la voie rectale à la voie pulmonaire pour l'absorption des anesthésiques n'est pas nouvelle. Roux l'émettait dès 1847, mais jusqu'à ce jour, l'éther surtout fut utilisé (Vidal, Villard, etc.). Nous ne citerons que pour mémoire le nom de Dubois qui injecta dans le rectum une solution huileuse de chloroforme.

Nos expériences ont porté sur des mélanges titrés d'air et de chloroforme.

⁽¹⁾ Cf. Lauterborn, R. Biol. Centr., t. XVIII, 1898, p. 91.—A. Scherffel, Növenr. Közlemén, t. III, 1904, p. 116.

Dans un gazomètre à eau, nous faisions pénétrer, après barbotage dans un flacon renfermant 35g de chloroforme légèrement chauffé, 35l d'air, lesquels entraînaient les vapeurs de chloroforme. Le mélange gazeux ainsi défini était introduit dans le rectum d'un lapin (1) à l'aide d'une canule à double courant enfoncée profondément (5cm environ). A leur sortie de la canule les gaz ne pouvaient s'échapper qu'après avoir traversé à l'aide d'un tube plongeant de 2cm, 5 un vase renfermant du mercure.

Le protocole suivant rend compte des détails de l'expérience :

Expérience 6. - 11 janvier 1912, lapin de 1kg, 900.

10h34m. Début du passage du courant gazeux.

10h35m. Distension de l'abdomen.

10h 38m. La tête fléchit.

10h39m. Résolution complète de l'animal.

10h40m. Oreilles et narines insensibles.

Réslexe cornéen peu accusé. Le lapin dort profondément.

10h43m. Quelques cris durant une minute.

10h 47m. Réflexe cornéen aboli.

11h. L'animal dort toujours profondément.

L'anesthésie est ainsi maintenue durant le passage des 35¹ d'air jusqu'à 11^h10^m: l'animal ne tarde pas alors à se réveiller. On n'observe pas de diarrhée les jours suivants. A noter que le cœur dont on a pris un tracé s'est maintenu excellent durant l'expérience.

Sous une pression de 2^{cm}, 5 de mercure (chiffre minimum exigé comme nous l'avons vérifié) un mélange gazeux renfermant 35^g de chloroforme pour 35^l d'air (à 100 pour 100 d'après la notation de Paul Bert) était donc susceptible d'amener *per anum* la résolution en moins de 5 minutes et l'anesthésie complète en 10 minutes environ. C'est ce que nous avons observé dans nos expériences au nombre de neuf.

Pas de phase d'agitation prémonitoire, pas de syncope primitive à craindre, tels sont les résultats intéressants (chez le lapin tout particulièrement dont on connaît la susceptibilité au chloroforme); mais, par contre, la distension de l'abdomen nous semble un facteur au moins gênant pour pratiquer une laparotomie; aussi faisons-nous toutes réserves sur l'utilisation chirurgicale du procédé.

⁽¹⁾ L'anesthésie per anum ne peut être obtenue chez le chien adulte. Morel qui l'a tentée à l'aide de l'éther attribue l'insuccès à la résistance considérable qu'offrent à la diffusion des vapeurs les tuniques musculaires de l'intestin et particulièrement la contraction de la valvule iléo-cæcale; une surface d'absorption suffisante s'impose : nous l'avons nous-même constaté.

Dans une autre série d'expériences nous avons fait passer dans l'intestin du lapin, à l'aide d'une canule à double courant, des vapeurs (non mélangées d'air) de chlorure d'éthyle sous une pression de 2^{cm}, 5 de mercure. Nous avons observé, comme précédemment, qu'à la distension de l'abdomen succédait rapidement la résolution de l'animal; mais l'anesthésie obtenue fut en général moins parfaite qu'avec le chloroforme.

ZOOLOGIE. — Sur la dentition des Diables de mer et particulièrement de Mobula Olfersi Müller. Note de M. Jacques Pellegrin, présentée par M. Ed. Perrier.

Les Diables de mer ou Raies cornues sont des Poissons bizarres et peu connus qui doivent leur nom à la présence, de chaque côté de la tête, de deux prolongements ou cornes formés par une expansion antérieure des nageoires pectorales. Ces animaux sont fort rares dans les collections d'histoire naturelle, bien qu'on les rencontre dans les principales mers tropicales du globe. Quelques-uns d'entre eux atteignent des dimensions colossales, jusqu'à 8^m et plus d'envergure.

Ils forment, dans le groupe des Batoïdes, une petite famille dans laquelle on distingue deux genres : *Mobula* Rafinesque et *Manta* Bancroft. Le nombre des espèces n'est pas bien considérable et ne semble pas dépasser une dizaine environ, bien qu'un chiffre beaucoup plus élevé de ces Poissons ait été décrit.

Le principal caractère sur lequel on s'est basé pour établir les distinctions génériques et spécifiques est la dentition (¹).

Certains matériaux arrivés récemment au Muséum de Paris, joints à ceux faisant partie de la belle collection de Raies cornues possédée par cet établissement, m'ont permis de faire quelques constatations nouvelles touchant la variabilité de la forme des dents dans l'étendue d'une même espèce, le *Mobula Olfersi* Müller (2), forme carac-

⁽¹) C'est ainsi que le genre Mobula ou Céphaloptère est caractérisé par sa bouche inférieure et par la présence de dents aux deux mâchoires. Dans le genre Manta ou Cératoptère la bouche est terminale et les dents manquent à la mâchoire supérieure ainsi que j'ai pu le vérifier sur deux magnifiques spécimens possédés par le Muséum, l'un un Manta birostris Bancroft du golfe de Californie mesurant, naturalisé, 3^m, 65 d'envergure, l'autre, un Manta Ehrenbergi Müller et Henle, de la côte des Somalis, de 3^m de largeur.

⁽²⁾ Abhandl. Ak. Wiss., Berlin, 1834, p. 311.

térisée principalement par ce fait que les dents aux deux mâchoires n'occupent pas la totalité, mais seulement la partie médiane du cartilage dentaire.

Le premier exemplaire étudié est un mâle mesurant 107cm d'envergure de l'extrémité d'une pectorale à l'autre et adressé au Muséum il y a quelques mois par M. Russell J. Coles, qui l'avait pêché aux environs du cap Lookout (Caroline du Nord). Chez cet individu, les dents, qui n'occupent guêre que la moitié des cartilages dentaires sont toutes terminées en arrière par une ou plusieurs pointes grêles, aiguës. Dans la région centrale de la mâchoire supérieure, où elles présentent la forme la plus typique, leur couronne est triangulaire, avec un sillon antérieur médian et une seule pointe postérieure. Sur les côtés il y a souvent 2 pointes postérieures aiguës, parfois 3 ou 4 (par accolement latéral de deux dents). Il en est de même à la mâchoire inférieure, où le nombre de 2 ou 3 pointes est le plus fréquent.

Le second spécimen est une femelle de 118° d'envergure, prise en même temps, adressée par le même donateur et incontestablement de la même espèce. Cependant, chez elle la forme des dents est totalement différente, bien qu'elles occupent une place analogue sur les cartilages. Leur couronne aplatie est grossièrement triangulaire ou pentagonale, mais à angles mousses, arrondis, surtout le postérieur; assez souvent deux dents se sont accolées, ce qui leur donne une forme hexagonale avec parfois une légère échancrure en arrière.

La dentition de ce second individu se rapproche beaucoup de celle d'un co-type de Mobula Olfersi Müller, possédé par le Muséum, provenant du Brésil et rapporté par Delalande en 1816, bien que chez cet exemplaire les dents à couronne hexagonale soient beaucoup plus rares. Or, ce spécimen est aussi une femelle.

Quant au premier spécimen, sa dentition est tout à fait comparable à celle du type du Cephaloptera Rochebrunei Vaillant, espèce décrite en 1879 (¹) sur un unique individu mâle de la côte du Sénégal, mesurant 109° d'envergure et que sa dentition distinguait alors de tous ses congénères.

La conclusion qui s'impose de cet examen, c'est que, étant donnée la communauté des autres caractères, tous ces individus appartiennent à une seule et même espèce habitant l'Atlantique tropical du Brésil aux États-Unis et au Sénégal, le *Mobula Olfersi* Müller (²).

Chez ces animaux, la forme des dents est très différente dans les deux sexes, la présence de pointes aiguës postérieures étant spéciale aux mâles. De plus, l'accolement et la fusion latérale de deux dents peuvent amener des changements de forme assez notables sur le même individu.

Ces faits doivent être rapprochés de ceux analogues déjà signalés parfois chez les Raies proprement dites. Ils permettront sans doute dans la

(1) Bull. Soc. philomathique, Paris, 1879, p. 171.

⁽³⁾ Cette espèce est probablement la même que le Cephalopterus hypostomus Bancroft, de la Jamaïque, décrit antérieurement (1830), mais d'une façon tout à fait incomplète.

suite de réduire dans une certaine mesure les espèces jusqu'ici admises du genre Mobula.

En outre, leur portée dépasse les formes actuellement vivantes et peut trouver son application en Paléontologie. On voit ainsi nettement combien sont fragiles, chez les Elasmobranches, les coupes spécifiques et, a fortiori, génériques basées exclusivement sur la forme de la dentition.

ZOOLOGIE. — Sur l'anatomie et le développement de Belgica antarctica Jacobs, Chironomide antarctique à ailes réduites. Note (') de M. D. Keilin, présentée par M. E.-L. Bouvier.

Le matériel de Diptères antarctiques que je possède a été recueilli par M. Gain, au cours de l'expédition du *Pourquoi-Pas*, entre 64° et 65°27′ de latitude Sud.

Il est constitué par des adultes de Belgica antarctica Jacobs, espèce regardée par Rübsaamen (2) et par Roubaud (3) comme appartenant plutôt aux Sciarides et par des nombreuses larves de Chironomides.

Le seul fait que cette larve a été exclusivement rencontrée à côté de B. antarctica au cours de trois expéditions successives, et en nombre considérable durant la dernière (2000 adultes environ sur 3500 à 4000 larves), peut suggérer l'idée qu'elle appartient à B. antarctica. Telle est d'ailleurs l'opinion exprimée par M. Gain dans la Note qui accompagne le matériel.

J'ai pu en outre constater des faits précis: chez quelques exemplaires, trois stades successifs étaient emboîtés: la nymphe dans la peau larvaire dont elle n'a pu se débarrasser, tout au moins d'une façon complète, renfermait l'insecte parfait prêt à éclore (fig. 1). J'ai trouvé aussi quelques nymphes, identiques à la précédente, mais libres et renfermant l'imago à différentes phases de sa différenciation; enfin un mâle de B. antarctica en train d'éclore, déjà presque libre, ayant l'extrémité postérieure de l'abdomen et les extrémités des pattes engagées dans la peau nymphale. Ces faits m'ont permis de raccorder, stade par stade, la larve de Chironomide à l'insecte parfait B. antarctica.

D'autre part, la dissection et les coupes des imagos montrent que les organes génitaux des femelles appartiennent au type Chironomide; comme ces derniers, ils

⁽¹⁾ Présentée dans la séance du 4 mars 1912.

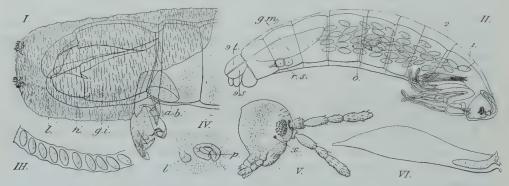
⁽²⁾ Résultats du voyage du S. Y. Belgica, 1897-1899.

⁽³⁾ Expédition antarctique française, 1903-1905.

possèdent une énorme glande à mucus (g.m., fig. II) qui donne aux pontes des Chironomides leur aspect si particulier. La ponte de B. antarctica trouvée par M. Gain a une ressemblance frappante avec celle des Chironomes (fig. III).

Enfin Rübsaamen lui-même constate une différence entre B. antarctica et les Sciarides, en ce que les cerques de la femelle possèdent un seul article au lieu de deux chez les Sciarides.

Tout cela me permet de conclure que Belgica antarctica est un Chironomide. En examinant la tête de B. antarctica adulte j'ai trouvé en bas et au voisinage immédiat de chaque gros œil composé, un œil accessoire très pigmenté, un peu irrégulier et ressemblant beaucoup à un œil larvaire



I \times 65. Partie postérieure de l'abdomen mâle : gi, enfermée dans la peau nymphale : n et dans la peau larvaire : l; tête larvaire : ab. — II \times 22. Nymphe femelle, glande à mucus : gm; ovaire : o; g^* tergite : gt; g^* sternite : gs; réceptacle séminale : rs; r^* et r^* es gements abdominaux : r, 2. — III r 21. Fragment de la ponte. — IV r 200. Disque imaginale de la patte droite : r ; de l'aile droite : r : r 45. Tête de l'imago vue de profil, œil accessoire : r : r VI r 65. L'aile imaginale renfermée dans l'aile nymphale.

(fig. V, x). Je ne connais aucun Chironomide ayant une paire d'yeux analogues, et il m'a paru surprenant que les auteurs qui ont étudié cet insecte ne l'aient pas remarqué. Chez les individus très jeunes, encore enfermés dans la peau nymphale, au moment où le corps est à peine pigmenté et l'œil composé peu visible, cet œil accessoire tranche nettement par son pigment brun noirâtre très abondant sur la tête jaune d'or de l'animal.

La larve, contrairement à l'opinion de M. Rübsaamen, présente sur tout le corps un certain nombre d'organes sensoriels piliformes, et sur le thorax l'organe pleural (d) en forme d'un bouquet de trois poils qui est en rapport avec les disques imaginaux des pattes. Au moment où les disques imaginaux des pattes et des organes génitaux sont bien développés, ceux des ailes

(fig. IV) et surtout des balanciers sont encore très petits; ceux des cornes prothoraciques de la nymphe n'existent pas (1).

La nymphe de B. antarctica n'a encore jamais été vue. On peut facilement distinguer le sexe, grâce à l'extrémité postérieure de l'abdomen qui est un moulage grossier de l'armature génitale mâle ou femelle. La nymphe ne présente sur son prothorax ni cornes ni branchies trachéennes. Les neuvièmes sternite et tergite de la femelle sont séparés par un sillon complet (9t, 9s, fig. II). Les ailes de la nymphe sont plus petites que celles des autres Chironomides, elles sont surtout rétrécies et ne présentent pas de traces de nervures.

Réduction des ailes. — La réduction de l'aile imaginale ne résulte pas de la réduction des disques imaginaux alaires chez la larve. C'est au moment de la métamorphose que se produit le véritable processus de réduction. L'aile imaginale, au lieu de proliférer à l'intérieur du sac chitineux constituant l'aile nymphale, se réduit au contraire, probablement par résorption, de telle sorte qu'elle devient beaucoup plus petite que celle de la nymphe (fig. II et VI).

Les muscles alaires qui comblent, chez tous les insectes ailés, la cavité du thorax, sont aussi extrêmement réduits.

Enfin, dans le matériel que j'ai sous les yeux, j'ai trouvé quelques B. antarctica femelles très jeunes, encore enfermées dans la peau de la nymphe et qui présentent déjà l'ovaire très développé comblant l'abdomen et arrivant même dans la cavité thoracique. Ceci paraît aller à l'encontre de la façon dont Enderlein a expliqué l'aptérisme des insectes, en étudiant les Diptères de Kerguelen (²).

⁽¹⁾ Comptes rendus, t. 153, 1911, p. 977.

⁽²⁾ Wissenchaftliche Ergebnisse der deutschen Tiefsee-Expedition Valdivia, 1898-1899. Deutsche Süd-Polar Expedition, 1901-1903 (1909).

A titre de document, je signale que les larves de B. antarctica renferment dans leur tube digestif une grégarine que je crois pouvoir rapporter au genre Stylocystis, décrit par M. Léger chez les larves de Tanypus.

BIOLOGIE. — Le polymorphisme des mâles chez certains Phyllopodes conchostracés. Note (¹) de M. E. Daday de Dées, présentée par M. É.-L. Bouvier.

En préparant la monographie systématique des Phyllopodes conchostracés j'ai eu l'occasion de passer en revue les collections correspondantes de Musées d'Histoire naturelle de Paris, de Berlin et de Saint-Pétersbourg, et d'y observer deux sortes d'aberrations qui me paraissent dignes d'intérêt.

L'une de ces aberrations fut constatée dans les Lynceus brachyurus O. Fr. M. des collections de Berlin et de Saint-Pétersbourg, l'autre chez une forme nouvelle Lynceiopsis Perrieri, n. g., n. sp., du Muséum d'Histoire naturelle de Paris.

1° Aberration du Lynceus brachyurus: gynékomorphisme. — On sait que, dans les femelles normales du Lynceus brachyurus O. Fr. M., le rostre céphalique, vu par devant, présente une longue saillie cunéiforme médiane et deux courtes saillies pointues. Le rostre de la tête du mâle typique, par contre, est coupé presque droitement et forme quelquefois seulement au milieu une petite colline. D'autre part, le bord frontal de la tête de la femelle, vu de côté, se recourbe en demi-cercle régulier et passe par degrés insensibles au rostre, tandis que, chez le mâle, le bord frontal de la tête est très arqué et s'incline fortement jusqu'au rostre.

Or voici ce que j'ai observé dans la collection du Musée d'Histoire naturelle de Berlin, sur des exemplaires provenant du Plötzen-See.

Les femelles (pour ce qui concerne la structure de la tête et du rostre, comme aussi tous les rapports organiques) ressemblent parfaitement aux femelles typiques du Lynceus brachyurus O. Fr. M., mais il n'en va pas de même pour les mâles. Vue par devant et de côté, la tête de ces derniers ressemble parfaitement à celle des femelles et, par conséquent, au premier abord, je me crus en présence d'une nouvelle espèce que j'appelai Lynceus acutirostris n. sp., en raison de la structure du rostre chez le mâle. Mais je dus changer d'avis après avoir examiné la collection du Musée d'Histoire naturelle de Saint-Pétersbourg: dans cette collection, parmi les mâles provenant des environs de Berezov (gouvernement de Tobolsk), non seulement j'ai observé des exemplaires ressemblant aux mâles du lac de Plötzen, c'est-à-dire aux femelles de Lynceus brachyurus, mais il y en avait aussi qui étaient de tous points semblables aux mâles typiques de cette espèce. Il était donc clair que les mâles dont le rostre est

⁽¹⁾ Présentée dans la séance du 4 mars 1912.

semblable à celui des femelles ne représentent pas une espèce spéciale, mais tout bonnement une aberration du Lynceus brachyurus O. Fr. M. Je donne à cette aberration le nom de Lynceus brachyurus O. Fr. M. aberr. isorhyncus, en appelant le phénomène gynékomorphisme.

2º Aberration du Lynceiopsis: androdimorphisme, — La Lynceiopsis Perrieri n, sp. appartient au Muséum d'Histoire naturelle de Paris et fut recueillie par M. R. Chudeau près de Simbidissi (moyen Niger), le 10 juin 1909.

Le trait le plus caractéristique de ce nouveau genre, c'est que non seulement les premières pattes du mâle sont préhensiles, mais aussi l'une des pattes de la deuxième paire. Ce qui caractérise l'espèce, c'est non seulement la structure spéciale de la deuxième patte préhensile, mais encore, fait curieux, la position changeante de cette patte. En effet, dans un groupe de mâles, la deuxième patte modifiée se trouve à droite, comme aussi la première patte à griffe large; dans l'autre groupe, au contraîre, les mêmes phénomènes s'observent à gauche. Je désire appeler Lynceiopsis Perrieri Dad. aberr. dextrorsa Dad. les mâles dont la deuxième patte préhensile et la première patte à griffe large se trouvent à droite, et Lynceiopsis Perrieri Dad. aberr. sinistra Dad. ceux où la deuxième patte devenue préhensile et la première patte à griffe large se trouvent du côté gauche,

Ces deux aberrations de la Lynceiopsis Perrieri Dad. nous offrent des cas de polymorphisme où la même espèce présente deux sortes de mâles qui diffèrent les uns des autres par des traits sexuels secondaires caractéristiques. J'appelle ce cas androdimorphisme et, pour le distinguer d'autres phénomènes plus simples (Tanais), je lui donne le nom de andropleurodimorphisme. Je crois qu'on peut expliquer cette aberration par la manière dont se segmente l'œuf et pouvoir comparer ce phénomène à la ligne spirale tournant à droite ou à gauche présentée par les Gastéropodes.

ZOOLOGIE, — Migration marine de l'anguille commune. Note de M. A. Clieny, présentée par M. Yves Delage.

A la fin de décembre 1892, un chalutier anglais capturait une anguille dans la Manche, à 12 milles au sud du phare d'Eddystone et à 20 milles de la terre ferme la plus voisine. C'est le seul exemple connu jusqu'ici d'une anguille prise au large, si l'on excepte les captures célèbres faites dans le détroit de Messine. On sait pourtant que, à la fin de chaque automne, des milliers de grandes anguilles quittent les fleuves de l'Europe occidentale et

septentrionale pour gagner les lieux de pontes, et l'on sait également que ceux-ci se trouvent exclusivement dans l'Atlantique, sur la ligne des fonds de 1000^m. Les premières étapes de cette migration et le commencement de métamorphose qui les accompagne ont été suivis attentivement dans les eaux saumâtres de la Baltique, où les anguilles cheminent le long du littoral avec des habitudes très analogues à celles qu'elles présentent en rivière. Mais, passés les détroits danois, leur trace était complètement perdue; si l'on avait lieu de croire qu'elles traversent la mer du Nord et la Manche, loin sans doute à mi-hauteur des eaux, on pouvait aussi se demander, avec Holt, si ces anguilles réussissent bien à accomplir le long trajet qui sépare le Danemark des eaux profondes de l'Atlantique.

Or, entre la fin de novembre 1911 et les premiers jours de janvier 1912, les chalutiers boulonnais ont capturé successivement et isolément une douzaine d'anguilles dans la Manche occidentale, à 20 ou 25 milles des côtes de Cornouailles, par 80^m à 100^m de fond. L'un de ces spécimens est venu entre nos mains.

C'est une anguille femelle qui mesure 91° de long, 44° de hauteur, et qui pèse 720° : elle est en excellente condition, très vigoureuse, et parfaitement capable de parcourir les 300 milles qui la séparaient encore des lieux de ponte : 20 jours de route à la vitesse moyenne mesurée dans les observations suédoises et finlandaises. Elle ne possède plus trace de pigment jaune, et par là correspond aux anguilles argentées de Petersen, mais elle n'a pas le lustre métallique ni le dépôt de guanine qui argente le ventre dans la transformation classique. Son dos et sa dorsale sont noirs : les flancs et le ventre sont d'un gris foncé, les écailles y dessinant des hachures sur le fond blanc de la peau. Le squelette de la tête ne nous a pas semblé ramolli, et la dentition est demeurée intacte. Le dessus de la tête est nettement convexe, surtout en arrière des yeux; ceux-ci sont grands et ovales, mais non hypertrophiés: ils mesurent 10° de long sur 8° de haut, ce qui est peu pour un individu aussi gros, surtout en comparaison des dimensions relevées par Grassi et Calendruccio ou par Johs. Schmidt. A cela près, ces yeux ont bien l'orientation latérale signalée par Petersen.

Les ovaires, encore très éloignés de la complète maturité, sont plus développés que tous ceux que l'on a décrits jusqu'ici. Ils s'étendent du bord postérieur du foie jusqu'à un point situé très en arrière de l'anus, mesurant 16cm de long dans la région abdominale et 8cm ou 9cm au moins dans la région caudale. Dans l'abdomen, ils ont l'aspect d'épais rubans fraisés symétriques, qui mesurent 16mm de large et 4mm ou 5mm d'épaisseur; leur couleur est d'un blanc crème légèrement rosé; les lobes qui se séparent facilement entre eux sont sillonnés de fins vaisseaux sanguins. Au delà de l'anus, les ovaires sont moins développés et forment deux cordons non lobés, à section ovale, qui s'atténuent vers l'arrière.

Nous n'avons découvert aucune connexion entre ces ovaires et les orifices postanaux; sans doute, les ovules, parvenus à leur maturité, tombent simplement dans la cavité abdominale, comme on le supposait déjà par analogie. Les ovaires sont composés d'une faible proportion de stroma et d'une masse d'ovules sphériques tous égaux qui mesurent omm, 22 de diamètre. Ces ovules ont une membrane très ferme, assez mince et anhiste. Ils présentent un espace périvitellin appréciable, dû sans doute à l'action du formol, et qui s'exagère sous l'influence de divers réactifs. Le vitellus est presque opaque, fragmentaire et bourré d'inclusions. Nous n'avons pu y découvrir aucune goutte d'huile, bien que les cellules du stroma soient riches en matières grasses. Ce fait tend à corroborer l'attribution faite par Raffaele de son œuf nº 10 à l'anguille commune, attribution déjà confirmée sous réserve par Grassi et Calandruccio, mais sur laquelle Cunningham et Fulton avaient émis un doute : ces auteurs estimaient, en effet, après étude histologique de l'ovaire très jeune, que l'ovule devait ultérieurement acquérir des gouttes d'huile, et Owsiannikov avait même cru voir ces globules dans de très jeunes ovules; il est vrai que, dans la lente évolution de ces éléments qui doivent atteindre finalement la taille de 2mm, 75, des changements profonds peuvent se reproduire à plusieurs reprises, comme il arrive pour l'ovule du congre, si l'on en croit Cunningham et Eigenman.

Les captures réitérées d'anguilles, faites l'hiver dernier avec un engin aussi mal adapté que le chalut commercial, montrent que de nombreuses anguilles-mères traversent la Manche, venues sans doute des fleuves tributaires de la mer du Nord, sinon de beaucoup plus loin.

Elles montrent aussi que ces anguilles descendent au moins occasionnellement sur le fond. Elles permettent d'espèrer qu'avec leurs engins mieux
appropriés, les navires de recherches scientifiques, tels que le *Thor* et le
Helga, pourront capturer en décembre de nombreuses anguilles sur les
fonds que nous avons indiqués et qui leur sont familiers. Peut-être auront-ils
la chance de reprendre quelques-unes de ces anguilles de la Baltique, que
les savants suédois finlandais ont marquées en grand nombre. Peut-être
pourra-t-on aussi capturer des anguilles sur le fond, plus près des lieux
de ponte et à un stade plus avancé de leur évolution. Il est à remarquer que
nos observations atténuent les raisons qu'on a de croire que l'anguille
pond fort au-dessus du fond de la mer, puisque, devenues franchement
marines, elles descendent encore parfois sur ce fond pour s'y reposer.

MÉTÉOROLOGIE. — Contribution à l'application de la télégraphie sans fil à l'étude et à l'annonce des orages. Note de M. Flajolet, présentée par M. J. Violle.

Dans le courant de 1911, après quelques violents orages qui ont sévi sur Lyon, M. André, directeur de l'Observatoire, a bien voulu me charger de

leur étude et de leur prévision, à aussi longue échéance que possible, en utilisant le poste de réception de T. S. F. qui venait d'être installé ici.

Ce poste, monté en dérivation avec détecteur électrolytique du commandant Ferrié et résonateur omnibus, avait une antenne horizontale constituée par quatre fils de cuivre (2^{mm}) de 85^m chacun, tendus à 15^m au-dessus du sol, et orientée du Nord au Sud avec son maximum de sensibilité vers le Sud.

Le détecteur Ferrié communiquait avec un relais Claude très sensible, qui fermait soit le circuit d'une sonnerie d'avertissement, soit celui d'un chronographe. Ce dispositif nous a permis l'enregistrement de phénomènes orageux très éloignés parmi lesquels je citerai ceux du 18 octobre 1911 et du 8 février 1912 (nord de l'Espagne et

Portugal).

Mais le détecteur électrolytique a, pour cet usage, quelques inconvénients; les piles qu'il faut laisser constamment en circuit sur lui se polarisent, vont s'affaiblissant et le relais ne fonctionne plus. D'autre part, lors de manifestations orageuses assez rapprochées, les courants très intenses qui traversent le détecteur l'endommagent. Je l'ai donc remplacé par un détecteur à cristaux qui fonctionne sans force électromotrice auxiliaire. Voici comment je l'obtiens;

Dans une petite coupelle de porcelaine, fermée par un bouchon de même matière, on chauffe, pendant quelques (2 à 4) minutes, 5g de plomb et 1g de soufre. On a ainsi du sulfure de plomb pulvérulent contenant un assez fort excès de soufre qui le rend moins friable.

Ce corps est serré dans une pince métallique qui forme l'une des prises de contact, l'autre est constituée par quelques brins de fils de cuivre fins portés par une lame ressort.

Le détecteur ainsi obtenu, constituant un couple thermoélectrique très énergique, a une résistance qui reste, pour tous les échantillons que j'ai étudiés, comprises entre 200° et 300°; sa sensibilité est, dans la plupart des cas, égale ou supérieure à celle des détecteurs électrolytiques, et pour les signaux de la tour Eiffel (460km), les courants qu'il envoie dans un circuit de 800° de résistance valent ½ de microampère. Avec lui on monte les appareils récepteurs en dérivation aux bornes du condensateur.

Mais il arrive souvent que les courants qu'il envoie ne sont plus assez intenses pour actionner les relais ('); on a pensé alors à l'enregistrement photographique. C'est celui qui est en service actuellement. Le circuit qui part du détecteur comporte un galvanomètre à miroir de Nädler, étalonné de façon à donner l'intensité du courant qui le traverse; on en fait varier la sensibilité en le shuntant plus ou moins. Dans le cas d'orages rapprochés

⁽¹⁾ Cependant dans le violent orage qui, le 19 février 1912, a sévi sur le département du Gard, orage relativement assez proche de nous (200km), l'enregistrement s'est bien fait avec notre relais,

(200km au plus), on règle la sensibilité de façon qu'un microampère corresponde sur la feuille d'enregistrement à 6mm; pour les orages éloignés, un microampère est amené à donner une déviation de 50mm.

Dans la nuit, les courants résultant d'une transmission de la tour Eiffel donnent, avec la première sensibilité, 2^{mm} de déviation environ et, avec la seconde, 10^{mm} à 15^{mm}.

Examinons les courbes qui représentent les résultats obtenus avec le cyclone de Caen et Beauvais (460km) dans la nuit du 4 au 5 mars dernier: Les premiers parasites orageux (sensibilité de 6mm) apparaissent vers 17h50m (assez faibles d'ailleurs 2mm); à partir de 20h leur fréquence augmente, à 21h on interrompt l'enregistrement pour la réception des signaux de la tour Eiffel. Les parasites alors reçus au téléphone augmentent peu à peu d'intensité. A 21h50m on remet l'enregistreur en fonction en donnant au galvanomètre sa sensibilité de 50mm. Les parasites sont beaucoup plus forts et vers 0h30m, moment de leur maximum, leur élongation est de 63mm, correspondant à un courant de 1,2 microampère, et se conserve sensiblement jusqu'à 2h40m. Les parasites décroissent ensuite en nombre et en fréquence et cessent à 4h10m du matin. De nouveau, de 4h50m à 5h50m, de faibles décharges se font sentir, mais elles sont de l'ordre de grandeur des perturbations dues aux postes étrangers allemands ou anglais (3mm à 4mm).

Les manifestations électriques concomitantes à cette dépression orageuse auraient donc influencé nos appareils pendant environ 10 heures.

De ce qui précède il résulte que toute manifestation orageuse un peu intense sera enregistrée ici dès qu'elle ne sera plus distante que de 500km; c'est-à-dire, étant donné la vitesse moyenne de translation des dépressions orageuses, 24 heures avant qu'elle ait pu y arriver.

Reste à pouvoir discerner, parmi elles, celles qui ont chance de nous atteindre; c'est dans cette voie que mes recherches continuent.

MÉTÉOROLOGIE. — Sur les charges électriques de la pluie au Puy-en-Velay en 1911. Note de M. A. Baldit, présentée par M. J. Violle.

Les mesures que nous avions entreprises en 1910, sur les charges électriques de la pluie (Comptes rendus, t. 152, p. 807), avaient donné, comme résultat essentiel, une prédominance très nette des pluies chargées d'électricité positive, et confirmé les observations faites précédemment aux Indes par G. Simpson et à Potsdam par K. Kähler.

Nous avons effectué en 1911, au Puy-en-Velay, sur la demande de M. A.-B. Chauveau, une nouvelle série de mesures, en nous efforçant de

distinguer entre elles les diverses espèces de pluies, pluies non orageuses, orageuses, et pluies de grain.

Ces observations ont été faites à l'aide du même dispositif qu'en 1910, dispositif qui consiste essentiellement en un électromètre à quadrants à lecture directe, de construction spéciale, relié directement au récipient isolé dans lequel la pluie est recueillie. Les indications de l'électromètre ont été relevées, comme précédemment, à des intervalles de temps de 15 secondes, dont la courte durée est nécessaire pour saisir les variations rapides d'intensité et aussi les changements de signe de l'électricité pendant les pluies d'orage ou de grain. Du 16 mai au 22 décembre 1911, nous avons observé des pluies réparties sur 58 journées (à ce nombre nous avons ajouté quelques observations faites les 23 et 24 janvier 1911).

Sur les 11336 déviations relevées à l'électromètre, à des intervalles de 15 secondes, 8400 se rapportent à des pluies chargées d'électricité positive et 2936 à des pluies chargées d'électricité négative.

Le rapport a_i du nombre d'intervalles positifs au nombre d'intervalles négatifs est égal à 2,86.

Le rapport a_p de la quantité de pluie chargée positivement à la quantité de pluie chargée négativement est égal à 2,38.

Le rapport a_e de la charge électrique positive totale apportée par la pluie par centimètre carré de surface à la charge négative totale est égal à 1,36.

Ces trois nombres confirment, pour l'ensemble des pluies, les résultats obtenus précédemment.

Si l'on divise maintenant les pluies en trois catégories : pluies non orageuses, pluies orageuses et pluies de grains, les rapports a_i , a_p , a_e , qui caractérisent les pluies au point de vue électrique, ont les valeurs indiquées dans le Tableau ci-dessous :

	a_{i^*}	a_p .	a_c .
Pluies non orageuses	5, 3	4,3	2,3
Pluies orageuses	1,7	1,5	1,2
Pluies de grains	1,1	1,2	1,1

Ces rapports décroissent, comme on le voit, de la première catégorie à la dernière. Nous appellerons l'attention sur le nombre 5,3, qui montre la prédominance remarquable, au point de vue de la durée, des charges électriques positives pendant les pluies ordinaires d'où sont exclus les caractères orageux.

La prédominance de la durée du signe positif, dans les pluies non orageuses, apparaît encore plus nettement lorsqu'on fait intervenir la grandeur des charges électriques que ces pluies apportent dans l'unité de temps et par unité de surface. Nous appel-

lerons courant électrique dû à la pluie, et nous exprimerons, en ampères par centimètre carré, le courant correspondant à la quantité d'électricité apportée au sol par la pluie en une seconde sur 1^{cm²} de surface, ce courant étant affecté du signe positif ou du signe négatif selon que la charge électrique apportée est positive ou négative.

Les 6391 intervalles de temps de 15 secondes, qui se rapportent aux pluies non orageuses, se répartissent ainsi :

	d'inter		
	positifs.	négatifs.	Rapports.
Courants inférieurs à 10-14 amp : cm2	4641	623	7,5
Courants supérieurs à 10714 amp : cm2	741	386	1,9

Si l'on remarque que les courants supérieurs à 10⁻¹⁴ amp : cm² indiquent pour la plupart une tendance orageuse pendant des pluies qu'on ne pouvait classer comme telles, faute de signes manifestes, on est porté à considérer le nombre 7,5 comme représentant, d'une façon plus rapprochée que le nombre 5,3, la prédominance des durées des pluies positives sur les pluies négatives, non orageuses.

En outre des résultats qui précèdent, les observations effectuées cette année mettent en évidence les faits suivants :

1º Les pluies négatives renferment, en moyenne, par centimètre cube d'eau, des charges plus grandes que les pluies positives. Cette remarque s'applique indistinctement aux trois catégories de pluies mentionnées plus haut.

2º L'intensité moyenne du courant électrique dù à la pluie pendant les grains se rapproche de la valeur de l'intensité moyenne des courants électriques dus aux pluies d'orage (valeur moyenne au Puy en 1911 comprise entre 3 et 5.10⁻¹⁴ amp : cm²). Le début du grain ne se distingue pas, au point de vue de l'électricité des précipitations, aussi nettement qu'au point de vue météorologique. Des charges électriques plus fortes qu'au début ont été trouvées en arrière du grain.

3º Le plus fort courant observé a été un courant négatif : — 109,9.10-14 amp : cm² constaté le 2 juin pendant une pluie orageuse.

4º La plus forte charge électrique par centimètre cube de pluie a été également une charge négative : — 43,6 U. E. S., le 14 juillet, sur le bord d'un orage.

5° A la suite des éclairs, les charges électriques de la pluie subissent parfois, pendant un certain temps, une diminution appréciable d'intensité et changent même momentanément de signe. Le 21 août, lors d'une chute de foudre voisine, la charge de pluie a passé, immédiatement après l'éclair, du signe positif au signe négatif qu'elle a gardé pendant environ 5 minutes.

M. A. Guérin adresse une Note intitulée : L'extrait de belladone chez les urinaires.

M. Robert Odier adresse une Note intitulée : Traitement des cancers ulcérés et inopérables par la teinture d'iode.

A 4 heures et demie l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Botanique, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. Bornet:

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à 6 heures.

G.D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 4 MARS 1912.

Bureau des Longitudes. L'éclipse de Soleil du 17 avril 1912. [Reproduction d'une Notice de l'Annuaire du Bureau des Longitudes pour 1911, augmentée d'une Carte et des dispositions prises pour donner l'heure aux observateurs, par l'intermédiaire des signaux radiographiques de la Tour Eiffel.] Paris, Gauthier-Villars, 1912; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Bigourdan.)

Étude sur l'origine astronomique de la chronologie juive, par M. D. Sidersky. (Extr. des Mémoires présentés par divers Savants à l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres; t. XII, 2° Partie.) Paris, Imprimerie nationale, 1911; 1 fasc. in-4°. (Présenté par M. Bigourdan.)

Biologische Untersuchungen, von Gustav Retzius; Neue Folge, Bd. XVI, mit 27 Tafeln. Stockholm, Aftonbladet; Iena, Gustav Fischer, 1911; 1 vol. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Ministère de l'Intérieur. Statistique sanitaire de la France; 1^{re} Partie : villes de 5000 habitants et au-dessus, année 1910; 25^e année. Melun, Imprimerie administrative, 1911; 1 vol. in-8^e.

Geologische Karte der Schweiz, $\frac{1}{500000}$, herausgegeben von der Schweiz, Geolog. Commission; II. Auflage, 1911. Berne, A. Franke; 1 feuille in-plano.

Barrancos et cuevas, Haut-Aragon, Espagne (2° Partie), par Lucien Briet; avec 7 figures et 2 planches hors texte. (Spelunca: Bulletin et Mémoires de la Société de Spéléologie; n° 65, septembre 1911.) Paris, au siège de la Société, 1911; 1 fasc. in-8°.

Étude sur le mécanisme de l'avortement après ovariotomie double et sur la restauration utérine consécutive, par A. Weymeersch. Paris, Félix Alcan, 1911; 1 fasc. in-8°.

Les Mathématiques en Portugal, par Rodolphe Guimaraes. Appendice II. Coïmbre, 1911; 1 vol. in-8°.

M. A. Brachet fait hommage des trois Opuscules suivants: Recherches sur la gastrulation et l'origine hypoblaste du tube digestif chez Amia calva. — La polyspermie expérimentale dans l'œuf de Rana fusca. — La signification morphologique des grands organes des sens de la tête. Iéna, Bonn, Bruxelles, 1911-1912; 3 fasc. in-8°.

Die botanischen Ergebnisse meiner Expedition nach Siam, von CARL CURT Hosseus. (Extr. de Beihefte zum Bot. Centralblatt; t. XXVIII, fasc. 2, 1911.) Dresde, C. Heinrich; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Geological literature added to the Geological Society's Library, during the year ended december 31st, 1910. Londres, 1911; 1 vol. in-8°.

Catalogue des Écrits académiques suisses, 1910-1911. Bâle, 1911; 1 fasc. in-8°. The formula for the development of power, by B.-C. Pole. Darby, Pa., 1911; 1 fasc. in-4°.

Communications from the Physical Laboratory of the University of Leyden, by H. Kamerlingh Onnes; nos 124, 125. Leyde, Eduard Ijdo, s. d.; 2 fasc. in-8°.

A flash of lighting, by Francis-E. Nipher. (Extr. de The popular Science Monthly;

janvier 1911.) Saint-Louis; 1 fasc. in-8°.

Sulla scarica a scintilla in un gas rarefatto e sulla sua transformazione in fascio di raggi magnetici, per Augusto Right. Bologne, Gambierini et Parmeggiani, 1911; I fasc. in-4°.

Memoirs of the British astronomical Association. Tome XVIII: Seventh Report of the Section for the observation of variable stars, 1905-1909. Londres, février 1912; 1 vol. in-8.

OUVRAGES RECUS DANS LA SÉANCE DU 11 MARS 1912.

Études des gîtes minéraux de la France, publiées sous les auspices de M. le Ministre des Travaux publics, par le Service des Topographies souterraines. — Bassin houiller de la Basse-Loire, par M. E. Burrau. Fascicule I: Histoire des concessions. Pièces justificatives. Description géologique du bassin. Paris, Imprimerie nationale, 1910; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Zeiller.)

Collection de Mémoires et Documents, publiés par ordre de S. A. S. le Prince Albert Ier, Prince souverain de Monaco. — Essai sur les « Leucoloma » et supplément au prodrome de la flore bryologique de Madagascar, des Mascareignes et des Comores, par Ferdinand Renauld. Imprimerie de Monaco, 1909; 1 vol. in-4°. (Offert par S. A. S. le Prince de Monaco.)

Peintures et gravures murales des cavernes paléolithiques, publiées sous les auspices de S. A. S. le Prince Albert Ier de Monaco. — La Caverne de Font-de-Gaume aux Eyzies (Dordogne), par le Dr L. Capitan, l'abbé Henry Breuil et D. Peyrony. Monaco, imp. Vve A. Chêne, 1910; 1 vol. in-fo. (Offert par S. A. S. le Prince de Monaco.)

Essai sur la genèse et l'évolution des roches, par Alfred Vialay. Paris, H. Dunod et E. Pinat, 1912; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Lemoine.)

Propriétés optiques des muscles, par Fred Vlès. Paris, A. Hermann et fils, 1911; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Yves Delage.)

Conservation de la viande et des matières alimentaires, par Ch. Tellier. Paris, imp. F. Blétit, 1912; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

La ville d'Eole, par V.-A. Obroutchev. Moscou, 1912; 1 fasc. in-8°. [En langue russe.] (Hommage de l'auteur.)

Société royale norvégienne des Sciences: Mémoires; 1910. Trondhjem (Norvège), 1911; 1 vol. in-8°.